ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



42. BAND HEFT 6 APRIL 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. V. Schulz, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V. Der Einfluß verschiedener Reaktionensarten auf die Polymolekularität. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 3. 39.)

G. V. Schulz und *A. Dinglinger*, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI. Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 3. 39.)

K. L. Wolf, Über Radius, Wirksamkeit und Beweglichkeit der polaren *OH*-Gruppe in Alkoholen. (Eingegangen am 10. 3. 39.)

Erich Schröer, Über die Darstellung der Zähigkeiten von binären Gasgemischen durch die gaskinetische Mischungsformel. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 39.)

L. Kahovec, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 100: Borsäure—Ester. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 16. 3. 39.)

Ernst Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitteilung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 39.)

K. Clusius und *K. Weigand*, Nachtrag zu unserer Arbeit: Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von Lennard-Jones, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen. (Eingegangen am 4. 4. 39.)

H. Constantin Blanck, Zur Thermochemie von Paraffinen und alipatischen Alkoholen. (Eingegangen am 2. 4. 39.)

J. Sakurada und *S. Lee*, Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen. (Eingegangen am 19. 4. 39.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der Gase O_2, H_2S, PH_3, A, COS, CH_4 und CH_3D[1]).

Von

Albert Frank und **Klaus Clusius.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 39.)

Nach 1. der Einleitung wird 2. eine Versuchsanordnung beschrieben, die Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme flüssiger Gase durch primäre Energiezufuhr bei nur etwa 0·35 Molen Substanzbedarf gestattet. 3. Der Verlauf einer Messung und 4. die Ermittlung von Heizenergie und Molmenge werden erörtert. Besondere Aufmerksamkeit wird 5. der Berücksichtigung aller Wärmeverlustkorrekturen durch Extrapolation auf unendlich rasche Verdampfung gewidmet. Es folgt 6. der Bericht über die Reindarstellung der Gase. Als endgültige Ergebnisse werden 7. erhalten:

	L cal/Mol	T° abs.	p mm Hg
Sauerstoff	1630·7 ± 1·5	$90·1_9$	760
Schwefelwasserstoff . . .	4680 ± 4	188·7	187
Phosphorwasserstoff . .	3493 ± 3	$185·7_2$	760
Argon	1557·5 ± 1·5	$87·2_9$	760
Kohlenoxysulfid	4534 ± 8	214·0	494
Methan.	2036 ± 2	$99·5_4$	$246·_1$
Monodeuteriomethan . .	2050 ± 2	$99·4_7$	$245·_4$

Es ist nach diesen Ergebnissen im allgemeinen gelungen, eine Meßgenauigkeit zu erreichen, die einem mittleren Fehler von ±0·1% entspricht; soweit zuverlässige Literaturwerte vorliegen, ist eine gute Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren festzustellen.

1. Einleitung.

Während aus dem letzten Jahrzehnt eine stattliche Reihe experimenteller Untersuchungen über Molwärmen, Umwandlungs- und Schmelzwärmen kondensierter Gase vorliegt, findet sich eine deutliche Lücke bei den Angaben für die Verdampfungswärmen. Dabei haben diese Daten allgemeineres Interesse, zumal man mit ihrer Hilfe zu exakten Aussagen über die Entropie und damit den Ordnungszustand fester Gase in der Nähe des absoluten Nullpunktes gelangen kann. Allerdings fordert diese Aufgabenstellung eine Meßgenauigkeit von 0·1 bis 0·2%, die bei älteren Arbeiten nur in wenigen Fällen erreicht worden ist.

[1]) D 19.

Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, eine einfache Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme auszuarbeiten, die nicht nur genau ist, sondern auch mit relativ kleinen Substanzmengen auskommt. Diese Entwicklung wurde ganz bewußt im Gegensatz zu dem Vorgehen anderer, insbesondere amerikanischer Forscher angestrebt. Eine mit großen Mengen arbeitende Präzisionsmethode ist schließlich wertlos, wenn bei seltenen oder kostspieligen Verbindungen ausreichendes Versuchsmaterial nicht zu beschaffen ist. Beschränkt man sich aber auf Substanzen, die billig und in großer Menge zugänglich sind, so muß schon die Willkür, die in einer solchen Auswahl liegt, für die theoretische Forschung hemmend sein.

Die im folgenden beschriebene Anordnung liefert Ergebnisse, die mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur $\pm 0{\cdot}1\%$ behaftet sind, und braucht nicht mehr als 0·35 Mole Substanz, so daß auch schwerer zugängliche Gase, wie CH_3D, Xe[1]) und Kr[2]), gemessen werden können.

Die Verdampfungswärmen wurden unmittelbar bestimmt, wobei eine bekannte elektrische Energiemenge primär zugeführt und die bei bekannter, konstanter Calorimetertemperatur verdampfte Substanzmenge ermittelt wurde. Dieses Verfahren ist in verschiedenen Ausführungsformen von mehreren Autoren gebraucht worden[3]), insbesondere erzielten Simon und Lange damit gute Werte für die Verdampfungswärme des leichten Wasserstoffes[4]). Ferner haben Clusius und Bartholomé eine Anordnung nach diesem Prinzip beschrieben, mit der die Verdampfungswärme des schweren Wasserstoffes genau gemessen werden konnte[5]). Die Anordnung der letzteren Autoren hat mit dem im folgenden dargestellten Verfahren die meiste Ähnlichkeit.

Wir entwickelten zwei Calorimeterformen, von denen besonders die zweite einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig ist.

2. Versuchsanordnung.

a) Calorimeter I.

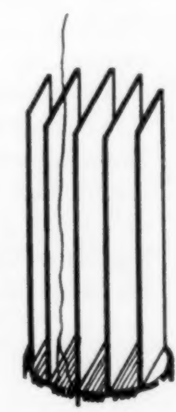
Das Verdampfungscalorimeter besteht aus einer Kupferbüchse *Cu* (Fig. 1) von 55 mm Länge, 22 mm lichter Weite und 1·5 mm Wandstärke. Aus der Büchse führen zwei miteinander verlötete Neusilber-

1) K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81.
2) K. Clusius, A. Kruis und F. Konnertz, Ann. Physik (5) **33** (1938) 642.
3) Siehe dazu A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt. Handbuch d. Experimentalphys. VIII. 1. Teil, S. 538ff.
4) F. Simon und F. Lange, Z. Physik **15** (1923) 312.
5) K. Clusius und E. Bartholomé, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Fachgr. III. N. F. **1** (1935) 49.

kapillaren von 1·2 und 2 mm Durchmesser und nur 0·2 mm Wandstärke heraus, die mittels gekitteter Schliffe mit der Glasapparatur verbunden sind. Das Calorimeter ist von einer Messingbüchse M umgeben, die über ein Neusilberrohr von 9 mm lichter Weite ausgepumpt werden kann. Das Heizkabel H_K ist aus drei Adern seideisolierten Kupferdrahtes von 0·08 mm Stärke verfertigt, die zur besseren Isolierung untereinander und gegen die Metallröhrchen in einem Gemisch von Kolophonium und Bienenwachs ausgekocht sind.

Als Heizelement (Fig. 2) sind auf einem *Cu*-Drahtring von 20 mm Durchmesser drei parallel geschaltete Konstantandrähte von 0·05 mm Stärke und 440 Ohm Widerstand derart aufgewickelt, daß die Wicklungen den Ring in doppelter Schicht überziehen. Der Drahtring liegt 2 mm über dem Boden der Kupferbüchse *Cu*, während fünf mit dem Ring verlötete senkrecht stehende parallele Kupferstreifen von 0·4 mm Stärke und 40 mm Länge in das Calorimeter hineinragen. Diese Lamellen sind für eine gleichmäßige Verteilung der vom Ofen entwickelten Wärme in der zu verdampfenden Flüssigkeit wesentlich. Sie verhindern in einem weiten Heizbereich Siedeverzüge und Spritzer, die sich sofort in ruckweisen Druckschwankungen bemerkbar machen. Die Verdampfung erfolgt bei richtiger Versuchsführung in der Tat ruhig und ohne jede Blasenbildung. Man

Fig. 1. Calorimeter I zur Messung der Verdampfungswärmen flüssiger Gase.



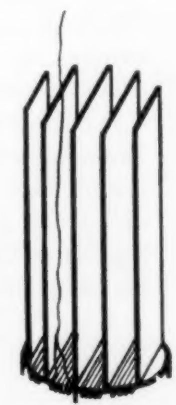


Fig. 2. Perspektivische Ansicht des Heizofens.

hat es also bei dieser Anordnung eigentlich mit einer sehr gleichmäßigen Verdunstung zu tun[1]).

Zur Verbesserung der thermischen Isolierung sind die Neusilberkapillaren, die aus dem Calorimeter kommen, auf einer Strecke von 100 mm durch den Vakuumraum geführt. Die Messingbüchse M wird je nach dem zu untersuchenden Gas in verschiedene Temperaturbäder getaucht, die einmal die Kondensation des Meßgases aus einem Vorratsgefäß in das Calorimeter bewirken und außerdem eine Umgebungstemperatur für das Calorimeter schaffen, die nur wenig höher als die Versuchstemperatur liegt. Gerade diese letztere, für die Genauigkeit entscheidende Funktion des Temperaturbades erforderte im Laufe der Zeit eine Abänderung der ursprünglichen Apparatur.

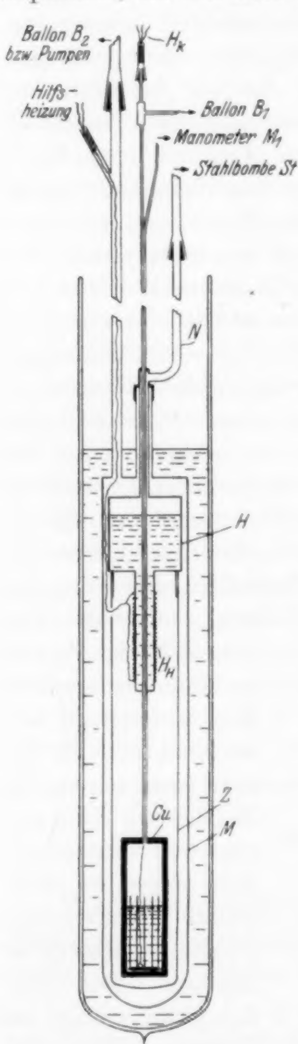


Fig. 3. Calorimeter II mit Hilfsbad zur Messung der Verdampfungswärme flüssiger Gase.

b) Calorimeter II und Gesamtapparatur.

In der beschriebenen Anordnung bewährte sich die Apparatur sehr gut bei Messungen mit O_2, H_2S, PH_3, A und COS. Für diese Gase sind geeignete Temperaturbäder vorhanden; für andere, wie CH_4, CH_3D, Kr z. B., ist dies aber nicht ohne weiteres der Fall. Die Wahl eines geeigneten Temperaturbades für das Calorimeter wird nämlich dadurch bedingt, daß die Badtemperatur 3 bis 5° über der des Calorimeters liegen soll, da sonst eine Kondensation des entstehenden Dampfes in den Kapillaren zu befürchten ist. Zu groß darf die Temperaturdifferenz andererseits auch

[1]) Hier wird der Ausdruck „Verdunstung" in einem anderen Sinne als in der Wärmetechnik gebraucht, da man dort jeden Übergang in die Gasphase als Verdunstung bezeichnet, der in ein Fremdgas, z. B. Luft, hinein erfolgt.

nicht sein, da sonst ein unerwünscht kräftiger Wärmetransport zum Calorimeter hin stattfindet.

Es wurde daher noch ein zweites Calorimeter mit einem Hilfsbad *H* gebaut (Fig. 3), das die Umgebungstemperatur innerhalb weiter Grenzen zu ändern und gut einzustellen gestattete. Das eigentliche Calorimeter *Cu* zeigt den gleichen Aufbau wie vorher, nur ist die Wandstärke der Kupferbüchse auf 2·5 mm gebracht worden, um gelegentlich auch Messungen bei höherem Druck ausführen zu können. Bevor aber die Kapillaren aus der Messingbüchse *M* austreten, werden sie noch durch den ein Hilfsbad aufnehmenden Behälter *H* geführt und gelangen erst aus diesem durch ein Neusilber-

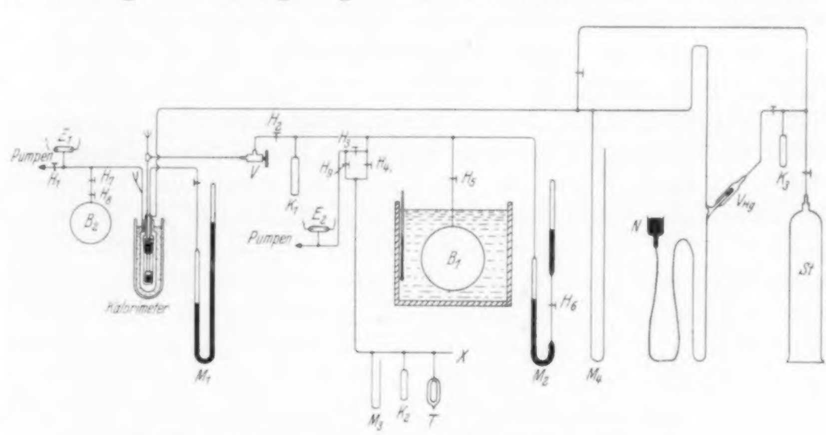


Fig. 4. Anordnung zur Messung der Verdampfungswärme.

rohr von 5 mm Durchmesser ins Freie. Die Büchse *H* ist im oberen Teil aus einem Messingrohr von 40 mm und im unteren Teil aus einem solchen von 10 mm lichter Weite gefertigt. Um nach dem Einkondensieren der Hilfsbadflüssigkeit die gewünschte Temperatur rasch herzustellen, ist der untere dünne Teil der Messingbüchse *H* mit einer Heizwicklung H_H versehen. Als Strahlungsschutz für das Calorimeter ist ein Zylinder *Z* aus dünnem Kupferblech eingebaut, der am weiten Teil von *H* angelötet ist.

Das Hilfsbad *H* steht über ein Neusilberrohr *N* von 4 mm Durchmesser mit einer Zusatzapparatur in Verbindung, die in Fig. 4 mit den wichtigsten Teilen der übrigen Anordnung dargestellt ist. Sie besteht aus einem *Hg*-Manometer M_4, einem *Hg*-Ventil V_{Hg} mit Niveaugefäß, einem 30 l fassenden Vorratsgefäß *St* und einem Kondensationsgefäß K_3.

Der Einbau des Hilfsbades erlaubt in erster Linie die Verwendung des Meßgases selbst als Badflüssigkeit. Durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes kann man einen bestimmten Druck einstellen, unter dem der Inhalt des Hilfsbades durch das Quecksilberventil V_{Hg} in den Behälter St verdampfen muß. Dadurch wird die Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung genau vorgegeben. Das im Hilfsbad befindliche Gas geht zudem nicht verloren, sondern kann immer wieder verwendet werden. Das äußere Temperaturbad, in dem sich die Messingbüchse M nach wie vor befindet, dient jetzt lediglich zur Kondensation von Meßgas und Hilfsbad und zur ungefähren Herstellung der Versuchstemperatur, während die Feineinstellung vom Hilfsbad allein besorgt wird.

Die engere der beiden Neusilberkapillaren, die aus dem Calorimeter führen, stellt die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer M_1 her, während die andere das Heizkabel enthält und gleichzeitig als Abzugsrohr für den entstehenden Dampf dient. Dieser tritt durch ein Ventil V aus, das den Druck und damit die Temperatur im Calorimeter unter Beobachtung von Manometer M_1 zu regeln gestattet. Das Gas wird entweder vorerst in einem Glaskölbchen K_1 kondensiert oder gleich in einem kalibrierten Kolben B_1 aufgefangen. Letzterer befindet sich in einem Wasserbad und ist mit einem Quecksilbermanometer M_2 verbunden, das mit Hilfe eines Kathetometers genau abgelesen wird. Über den Hahn H_3 stehen Calorimeter und Kolben B_1 mit einem zweistufigen Pumpenaggregat und über den Hahn H_4 mit einer Anordnung in Verbindung, die ein Hg-Überdruckmanometer M_3, ein Kondensationsgefäß K_2 und ein Gefäß zur Tripelpunktsdruckmessung T enthält. Letzteres gestattet die dauernde Kontrolle der Versuchssubstanz auf etwaige Verunreinigungen, die sich durch Undichtigkeiten oder Umsetzungen mit den Gefäßmaterialien einschleichen können[1]). An der mit X bezeichneten Stelle wird die jeweils erforderliche Gasherstellungsapparatur angeblasen und nach dem Einfüllen des Gases abgeschmolzen.

c) Elektrische Meßanordnung.

Die genaue Bestimmung der dem kondensierten Gas zugeführten elektrischen Energiemenge geschieht durch die Messung der Heizstromstärke in einer Kompensationsschaltung und die Widerstandsmessung des Heizdrahtes unmittelbar vor und nach dem Versuch.

[1]) Siehe K. Clusius und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 420.

Es kommen ausschließlich WOLFFsche Widerstände zur Verwendung. Als Nullinstrument dient ein empfindliches Spiegelgalvanometer mit objektiver Ablesung, so daß seine Angaben von jeder Stelle des Meßraumes aus zu sehen sind. Ein besonders geformter Schneidenschalter bewirkt, daß der Heizstrom, der einer anderweitig nicht benutzten Batterie großer Kapazität entnommen wird, einige Hundertstel Sekunden eher als die Spannung des Normalelementes eingeschaltet wird.

3. Verlauf der Messung.

Zu Beginn einer Messung werden zunächst Calorimeter und Hilfsbad gefüllt. Zur Beschleunigung dieses Vorganges werden die Gase in K_2 bzw. K_3 verflüssigt und dann unter Überdruck verdampft, wobei die Kondensation in der Meßanordnung sehr rasch erfolgt. Nach beendeter Füllung wird das Ventil V geschlossen und der zur Herstellung des Wärmekontaktes zunächst aus dem Kolben B_2 eingefüllte Wasserstoff aus der Messingbüchse M abgepumpt.

Darauf werden die Heizungen von Calorimeter und Hilfsbad eingeschaltet. Sobald letzteres die richtige Temperatur erreicht hat, wird sein Heizstrom ausgeschaltet und das äußere Bad etwas gesenkt; die Wärmezufuhr von außen bewirkt dann eine sehr langsame Verdampfung des Hilfsbades unter dem durch das Quecksilberventil vorgegebenen Druck. Nachdem auch der Druck im Calorimeter auf den gewünschten Wert gestiegen ist, der vorher schon durch Marken am Manometer M_1 festgelegt wird, kühlt man das Kondensationsgefäß K_2 ab und hält durch Regeln des Ventils V diesen Druck genau ein. Dank dieser laufenden Kontrolle läßt sich der Calorimeterinhalt exakt isotherm verdampfen. Nachdem man sich etwa 3 bis 5 Minuten lang davon überzeugt hat, daß die Verdampfung gleichmäßig und ohne Blasenbildung erfolgt, wird durch Schließen von H_4 und Öffnen von H_5 vom Kondensationsgefäß K_2 auf dem Kolben B_1 umgeschaltet.

Der Druck wird nochmals genau geregelt und schließlich die eigentliche Messung auf folgende Weise begonnen: Gleichzeitig mit dem Stechen einer Präzisions-Stoppuhr wird der Hahn H_6 am Hg-Manometer M_2 geschlossen. Damit ist der eigentliche Versuchsbeginn festgelegt und der so gegebene Druck im Ballon B_1 gestattet die Ermittlung der anfänglichen Molmenge in der Meßanordnung. Die Manometerablesung wird jetzt vorgenommen, Zimmertemperatur und

Badtemperatur des Kolbens B_1 werden gemessen und Hahn H_6 wird wieder geöffnet. Der hier verwendete Kunstgriff, durch Schließen eines Hahnes im Hg-Schenkel des Manometers den Anfangsdruck zu fixieren, ist zur Erzielung guter Ergebnisse wesentlich. Es werden dabei alle Druckschwankungen vermieden, die sonst beim Umschalten von Hähnen in der Gasleitung — was an sich näher läge — unvermeidlich auftreten. Durch Schließen des Hahnes H_6 wird der wahre Druck genau erfaßt, wovon wir uns durch Blindversuche überzeugten, während das aus dem Calorimeter verdampfende Gas ungehindert in den Meßkolben weiter einströmt.

Bei allen Versuchen werden etwa 0·1 Mol des Meßgases verdampft, was einem Druck von etwa 300 mm Hg im Kolben B_1 entspricht. Wird nun die Verdampfung bei einem Calorimeterdruck unterhalb von 300 mm Hg vorgenommen, so muß nach der Erledigung der obigen Handgriffe das verdampfte Gas in der Ausfriertasche K_1 ausgefroren werden, um die zum Strömen notwendige Druckdifferenz zur Verfügung zu haben. Bei Drucken oberhalb von 300 mm Hg kann der Versuch ohne Kondensation durchgeführt werden. Während der Verdampfung werden Calorimeterdruck und Heizstrom dauernd auf ihre Konstanz geprüft. Beendigt wird ein Versuch unter gleichzeitigem Stechen der Uhr und — im ersten Falle (Calorimeterdruck $<$ Ballondruck von 300 mm Hg) — Zudrehen des Hahnes H_2 bzw. — zweiter Fall — Zudrehen des Hahnes H_6 am Manometer M_2. Im ersten Falle muß noch die Kühlung des Kondensationsgefäßes K_1 entfernt und das kondensierte Gas in den Kolben B_1 verdampft werden. Der Heizstrom wird dann ausgeschaltet und der Widerstand des Heizdrahtes erneut bestimmt. Zum Schluß werden Enddruck am Manometer M_2, Zimmertemperatur und Badtemperatur von B_1 abgelesen.

Die für eine Messung notwendige Gasmenge wird durch zwei Forderungen bestimmt: Einmal soll nach Beendigung eines Versuches der Flüssigkeitsspiegel im Calorimeter noch wenigstens 10 mm über dem Heizofen stehen, ferner soll die verdampfte Menge im Kolben B_1 einen Druck von mindestens 300 mm Hg besitzen, damit die Druckablesung genügend genau gemacht werden kann. Bei den verwendeten Ausmaßen des Calorimeters und des Kolbens werden diese Forderungen mit etwa 0·35 Molen Gas erfüllt. Eine weitere Verkleinerung der Apparatur dürfte aber noch durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen.

4. Bestimmung von Heizenergie und Molmenge.

Die Heizenergie ist durch die Beziehung $Q_e = i^2 \cdot W \cdot t \cdot F/f$ gegeben, wobei i die Stromstärke in Ampere, W den Widerstand des Heizdrahtes in Ohm, t die an der Stoppuhr abgelesene Zeit in Sekunden, $F = 0{\cdot}99917$ den Uhrenfaktor zur Reduktion der Beobachtungszeit auf die internationale Sekunde und $f = 4{\cdot}1842$ das mechanische Wärmeäquivalent bedeuten. Man kann abschätzen, daß der mittlere Fehler von i, W und t je $\pm 0{\cdot}01\%$ beträgt, so daß der mittlere Gesamtfehler der Heizenergie $\pm 0{\cdot}02\%$ nicht überschreiten wird.

Die im Abschnitt 2 beschriebene Anordnung liefert durch Druck- und Volumenmessung die verdampfte Molmenge nach der vereinfachten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung

$$n' = n_2 - n_1 = \frac{p_2 v_2}{RT_2 - Bp_2} - \frac{p_1 v_1}{RT_1 - Bp_1}. \qquad (1)$$

Dabei beziehen sich die Indices 1 bzw. 2 auf die Anfangs- bzw. Endzustände des Einzelversuchs. Die Volumina v_1 und v_2 ergeben sich aus dem Volumen, das der kalibrierte Kolben B_1 bei den Temperaturen T_1 bzw T_2 besitzt, zusätzlich dem schädlichen Volumen bei Zimmertemperatur von Ventil V bis Hahn H_5 und bis zum jeweiligen Hg-Meniscus im Manometer M_2. Diese Korrekturen sind volumetrisch mit Wasserstoffgas genau ermittelt worden. Der zweite Virialkoeffizient B kann für die Temperaturen T_1 und T_2 als gleich angesehen werden, da sich T während einer Messung höchstens um 1° ändert. Die B-Werte werden der Literatur entnommen oder — falls keine Daten vorliegen — mit der Beziehung

$$B = \frac{2{\cdot}11\, b}{1 + T'/6}\left(1 - \frac{1}{T'}\right)$$

berechnet[1]); neben der VAN DER WAALSschen Konstanten b wird hierbei noch der Quotient T' aus Versuchstemperatur und Boyletemperatur T_B des Gases benutzt; b läßt sich aus kritischen Daten und T_B aus dem Litergewicht bei 0° C ableiten.

Die mit Hilfe von (1) berechnete Molzahl n' ist nicht gleich der wahren verdampften Molmenge, da sich während einer Verdampfungsperiode der Flüssigkeitsspiegel im Calorimeter senkt und das freiwerdende Volumen mit gesättigtem Dampf von Calorimetertemperatur füllt. Diese Dampfmenge macht einige Promille der verdampften Gasmenge aus und entgeht der Molmengenbestimmung. Die wahre verdampfte Molmenge n ergibt sich zu

$$n = n' \cdot F' = n' \cdot \frac{v_{\text{gas}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{flüss.}}}, \qquad (2)$$

wobei v_{gas} bzw. $v_{\text{flüss.}}$ die molaren Sättigungsvolumina des Gases bzw. der Flüssigkeit bei der Calorimetertemperatur bedeuten. Die Sättigungsdichten der Flüssigkeit sind meist genügend genau bekannt;

[1]) MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch d. Physik, Bd. 3, Teil 1, S. 292.

die des Gases bei der Calorimetertemperatur können mit ausreichender Genauigkeit aus der vereinfachten VAN DER WAALSschen Gleichung berechnet werden.

Wie an anderer Stelle besprochen wird, ist eine derartige volumenometrische Molmengenbestimmung mit einem mittleren Fehler von nur $\pm 0{\cdot}02\%$ behaftet[1]).

5. Berechnung der wahren Verdampfungswärme L.

Die molare Verdampfungswärme L ergibt sich als Quotient aus der dem kondensierten Gas zugeführten Wärmemenge Q und der dadurch verdampften Molmenge n des Gases. Die zugeführte Wärmemenge setzt sich im allgemeinsten Fall aus drei Anteilen zusammen:

$$L = \frac{Q}{n} = \frac{Q_e + Q_s + Q_l}{n}, \tag{3}$$

wobei Q_e die elektrische, Q_s die durch Strahlung aus der Umgebung sowie Leitung durch Gasreste und Q_l die durch Leitung längs der Neusilberröhrchen und des Heizkabels zugeführten Energiemengen bedeuten. Die Wärmeleitung durch Restgase ist wegen der Güte des stets erreichten Hochvakuums minimal und ebenso wie der Strahlungsanteil als konstant anzusehen. Im übrigen betragen in der vorliegenden Anordnung die Größen Q_s und Q_l zusammen höchstens 1 bis 2% von Q_e.

Der Quotient $Q_e/n = L_u$, d. h. die in bezug auf Q_s und Q_l unkorrigierte Verdampfungswärme ist der Messung unmittelbar zugänglich. Die Wärmetransportkorrekturen Q_s und Q_l dagegen lassen sich nur indirekt ermitteln. Man könnte zunächst daran denken, diese zusätzliche Energiezufuhr durch einen Blindversuch bei ausgeschalteter Heizung festzustellen, und manche Autoren haben sogar noch in neuerer Zeit ein solches Verfahren wirklich angewendet. Diese Maßnahme ist aber prinzipiell fehlerhaft, denn der aus dem Calorimeter strömende kalte Dampf fängt einen Teil der in den Metallrohren zugeleiteten Wärme Q_l ab, so daß der Wärmetransport während der eigentlichen Messung kleiner als beim Blindversuch ist[2]).

Im folgenden wurden daher Versuche mit verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit angestellt, wobei die Verdampfung aber

[1]) Siehe L. POPP und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst.

[2]) Siehe A. EUCKEN, Energie- und Wärmeinhalt, Handb. d. Experimentalphysik VIII. 1. Teil, S. 393 u. 530. Diesem Einwand unterliegen auch die sonst ausgezeichnet durchgeführten Untersuchungen von GIAUQUE und seinen Mitarbeitern; doch scheint die fragliche Korrektur wegen des großen verwendeten Calorimeters bei ihm wenig ins Gewicht zu fallen.

mindestens so rasch erfolgte, daß der abziehende Dampf die Wärmemenge Q_l ganz aufnahm, so daß Q_l exakt gleich Null gesetzt werden kann. Beachtet man noch, daß bei einer bestimmten Heizstromstärke die verdampfte Molmenge n der Versuchsdauer genau proportional und daß $\dot{Q}_s$ unabhängig von Heizstromstärke und Versuchsdauer ist, so wird aus (3)

$$L = \frac{Q_e}{n} + \dot{Q}_s \cdot \frac{t}{n} = L_u + \dot{Q}_s \cdot \frac{t}{n}. \qquad (4)$$

Trägt man demnach die bei verschiedener Heizstromdichte gemessenen L_u-Werte als Funktion von t/n auf, so müssen sie auf einer Geraden liegen. Das ist in einem bestimmten Heizbereich wirklich der Fall, wie Fig. 5 zeigt, die das allgemeine Aussehen der auf diese Weise erhaltenen Kurven schematisch veranschaulicht.

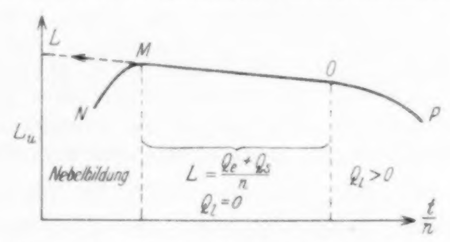


Fig. 5. Ausschaltung der Wärmeverlustkorrekturen durch Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung (schematisch).

Die Abweichungen von der Linearität lassen sich zwanglos folgendermaßen deuten: Bei zu großer Heizstromdichte, also kleinen t/n-Werten, sinkt L_u immer mehr ab, wie der Ast MN andeutet, da dann ein Teil des Calorimeterinhaltes durch Blasenbildung vernebelt und mechanisch anstatt durch Verdampfung entfernt wird. Diese Störung läßt sich leicht erkennen, da in diesem Heizbereich stets starke Druckschwankungen im Calorimeter zu beobachten sind. Bei zu kleiner Heizstromdichte, also großen t/n-Werten, wird L_u längs des Astes OP ebenfalls zu niedrig gefunden, da dann die in der Zeiteinheit entwickelte Dampfmenge nicht mehr ausreicht, um den Wärmezufluß längs der metallenen Zuführungen zum Calorimeter ganz zu kompensieren.

Zwischen beiden Gebieten liegt schließlich noch das lineare Stück MO, das den in Gleichung (4) abgeleiteten Bedingungen entspricht. Durch Extrapolation der Geraden MO auf unendlich schnelle Verdampfung erhält man die gesuchte Verdampfungswärme L. Die Ausdehnung des linearen Bereiches MO ist bei den einzelnen Gasen

verschieden und muß jedesmal durch Vorversuche ermittelt werden. Sie hängt von den spezifischen Werten für die Oberflächenspannung, Wärmeleitung und Zähigkeit der flüssigen Phase und der spezifischen Wärme C_p des Dampfes ab. So zeichnen sich die Edelgase wegen ihrer kleinen Oberflächenspannung, die eine Blasenbildung begünstigt, und ihrer kleinen Molwärme durch einen besonders knappen linearen Bereich aus.

Daß das Absinken von L_u im Ast OP wirklich auf den Einfluß der Wärmeleitung zurückzuführen ist, lehrt folgende Überschlagsrechnung. Die Wärmeleitung wird nach den Angaben auf S. 397 durch zwei Neusilberkapillaren von 10 cm Länge, 0·2 mm Wandstärke und 1·2 bzw. 2 mm Außendurchmesser sowie ein dreiadriges Kupferkabel von 0·08 mm Stärke besorgt; bei $-180°$ sind die Wärmeleitzahlen des Neusilbers $\sim 0{\cdot}04$, die des Kupfers $\sim 1{\cdot}1$ cal · cm^{-1} · sec^{-1} Grad^{-1}. Nach diesen Daten berechnet sich bei der Temperatur der flüssigen Luft die dem Kalorimeter zugeleitete Energie zu **0·85 · 10^{-4} cal · sec^{-1} Grad^{-1}**. Ferner werden nach Tabelle 6 bei der schwächsten verwendeten Stromstärke 0·1 Mole Argon in 5600 sec. verdampft; in 1 Sekunde also $0{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$ Mole. Da die Molwärme C_p des Argons 5 cal beträgt, werden so $5 \cdot 0{\cdot}18 \cdot 10^{-4} =$ **0·9 · 10^{-4} cal · sec^{-1} · Grad^{-1}** nach außen transportiert. Man sieht demnach, daß bei der angegebenen Verdampfungsgeschwindigkeit die einströmende Wärme gerade noch kompensiert werden kann.

Sämtliche Gase wurden so untersucht, daß zunächst durch Vorversuche das lineare Gebiet ermittelt und dann bei drei oder vier verschiedenen Heizdichten je drei bis neun Einzelversuche durchgeführt wurden. Auf diese Weise war es möglich, bei jeder Heizdichte die Reproduzierbarkeit der Messungen rasch nachzuprüfen. Die Ermittlung der wahren Verdampfungswärme L erfolgte aus den t/n- und L_u-Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die L_u-Werte relativ unempfindlich gegen kleine Schwankungen der t/n-Werte sind. Die Theorie der Ausgleichsrechnung liefert dann bei Benutzung der Schwerpunktskoordinaten des Gesamtsystems in übersichtlicher Weise geschlossene Ausdrücke für die Neigung der Extrapolationsgeraden und deren mittleren Fehler sowie für den L-Wert und seinen mittleren Fehler[1]. In Anbetracht des oben besprochenen Umstandes, daß die Werte für die Molmenge und die Heizenergie mit einem gewissen Fehler behaftet sind, halten wir es für richtig, wenn wir das Doppelte des rechnerisch bestimmten mittleren Fehlers dem Endwert L zuerteilen; in dieser Weise sind die für das Endergebnis angegebenen Fehlergrenzen zu verstehen.

[1]) Siehe z. B. Ostwald-Luther, Phys. chem. Messungen, 5. Aufl. (1931), S. 42.

Etwas einfacher gestaltet sich die Auswertung, wenn man folgendes Näherungsverfahren benutzt. In Gleichung (3) ersetzt man $1/n$ durch L_u/Q_e und erhält dann

$$L = L_u + \dot{Q}_s \cdot L_u \cdot \frac{t}{Q_e}. \qquad (4)$$

Da L_u sich nicht um mehr als 1·5 bis 2·5% ändert, kann man $\dot{Q}_s \cdot L_u$ in erster Näherung als konstant ansehen und die Auswertung so vornehmen, daß man L_u als Funktion der reziproken Heizdichte t/Q_e aufträgt. Der so zu berechnende L-Wert unterscheidet sich von dem exakt ermittelten nicht um mehr als $\sim$ 0·03%. Dieses Verfahren wurde gelegentlich verwendet[1]); doch soll im folgenden der genauen Auswertung der Vorzug gegeben werden.

In den meisten Fällen ist die Angabe der Verdampfungswärme unter normalen Bedingungen, worunter man gewöhnlich den Verdampfungsdruck von 760 mm Hg versteht, üblich und wünschenswert. Da man die Versuchsbedingungen von vornherein nicht immer diesen Erfordernissen anpassen kann, mußte eine Umrechnung der gemessenen Werte L_p auf den Wert L_{760} vorgenommen werden. Dazu bedient man sich für kleine Temperaturintervalle zweckmäßig der Daniel-Berthelotschen Zustandsgleichung, die die Eigenschaften der zwischen 80° und 200° abs. siedenden Gase für den vorliegenden Zweck genügend gut wiedergibt. Benutzt man die von A. Eucken eingeführten Korrekturglieder[2]), so erhält man unter diesen Voraussetzungen folgende Umrechnungsformel:

$$L_{760} = L_p + C_{p_0}(T_{760} - T_p) + \int_{T_p}^{T_{760}} C_s\, dT - \int_{T_p}^{T_{760}} C_{p_{\text{kond.}}}\, dT$$
$$+ \frac{81\, R T_k^3 C}{32\, p_k (x-2)} (T_{760}^{x-2} - T_p^{x-2}) - \frac{81\, \bar{L}\, T_k^3 C}{64\, p_k (x-3)} (T_{760}^{x-3} - T_p^{x-3}).$$

In dieser bedeuten C_{p_0} den temperaturunabhängigen, C_s den temperaturabhängigen Teil der spezifischen Wärme des Gases, $C_{p_{\text{kond.}}}$ die spezifische Wärme des Kondensats, p_k den kritischen Druck und T_k die kritische Temperatur. Für die Korrektur wird der Dampfdruck durch die einfache Potenzfunktion

$$p = C T^x$$

mit hinreichender Genauigkeit dargestellt, während $\bar{L}$ die mittlere Verdampfungswärme im Korrekturintervall darstellt. Die Umrechnung ist um so genauer, je näher die Calorimetertemperatur an der normalen Siedetemperatur des Gases liegt.

---

[1]) K. Clusius und L. Riccoboni (1937) loc. cit. K. Clusius, A. Kruis und F. Konnertz, Ann. Physik (1938) loc. cit. [2]) Siehe Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. 1926. A. Eucken, Bd. 3, 1. Teil, S. 456/457 und S. 501/502.

Zur Berechnung der Normalentropie ist übrigens die Reduktion auf den gewöhnlichen Siedepunkt nicht nötig, da dafür die Kenntnis der Verdampfungswärme bei einer bekannten Temperatur und dem zugehörigen Druck ausreicht.

6. Herstellung der Gase.

a) Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von $KMnO_4$ dargestellt, zur Trocknung durch eine mit Glaswolle gefüllte, auf -80° gekühlte Falle geleitet und in einer Ausfriertasche mit flüssiger Luft kondensiert. Der verflüssigte Anteil wurde unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufs fraktioniert und die bläuliche, völlig klare Mittelfraktion zur Messung verwendet.

b) Schwefelwasserstoff. Zur Darstellung des Gases diente die Zersetzung von FeS durch HCl in einem Strom von reinem Wasserstoff. Das Eisensulfid wurde aus Ferrum reductum mit fein gepulvertem reinem Schwefel frisch dargestellt und die Zersetzung durch langsames Zutropfenlassen von 6 norm. Salzsäure in Gang gesetzt. Das entwickelte Gas wurde in drei Waschflaschen mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet und in einer Ausfriertasche mit flüssiger Luft kondensiert. Nach beendeter Entwicklung wurde der angesammelte Wasserstoff abgepumpt und das Rohgas durch fraktionierte Destillation zwischen -70° und -80° gereinigt. Als Vor- und Rücklauf verwarf man ungefähr $^1/_{10}$ der Gesamtmenge. Von der Mittelfraktion wurden ungefähr 20 mm Hg in das Calorimeter und den Vorratsballon B_1 gefüllt und dort zum Absättigen der Gefäßwände 24 Stunden belassen. Diese Menge wurde dann weggepumpt und das eigentliche Meßgas in den Kolben verdampft.

c) Phosphorwasserstoff. Phosphoniumjodid wurde in einem reinen Wasserstoffstrom mit 40% Kalilauge langsam zersetzt, der gebildete Phosphorwasserstoff mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet und mit flüssiger Luft kondensiert. Die Entwicklungsapparatur wurde dann abgeschmolzen, das feste Kondensat verflüssigt und angesammelter und gelöst gewesener Wasserstoff unter mehrfachem Aufsiedenlassen abgepumpt. Die fraktionierte Destillation des Rohgases geschah aus einem Methylalkoholbad, das mit Hilfe eines mit flüssiger Luft gefüllten Reagensglases auf 183° abs. gehalten wurde. Das Gas wurde in einer Vorlage kondensiert, die mit kleinen Stücken fester Kohlensäure, durch die ein kräftiger Strom von Wasserstoff strich, auf 180° gekühlt war. Nach beendeter Destillation, wobei wieder $^1/_{10}$ der Gesamtmenge als Vor- und Nachlauf verworfen wurde, ließ man ungefähr eine Gasmenge von 20 mm Hg zum Absättigen in den Vorratsballon und das Calorimeter verdampfen. Diese Menge wurde nach 24 Stunden abgepumpt und die Hauptmenge in den Ballon gefüllt.

d) Das Argon stellte die Firma Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelskreuth, dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung. Das Gas besaß einen Reinheitsgrad von 99·5% und wurde zur endgültigen Reinigung einer Rektifikation unterzogen. Die gläserne Rektifikationssäule hat sich nicht nur im vorliegenden Falle, sondern auch später zur Reinigung vieler anderer Gase so ausgezeichnet bewährt, daß ihr Gebrauch allgemein empfohlen werden kann. Die

Arbeitsweise der Kolonne ist inzwischen an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden[1]).

Das Rohargon gelangte durch eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 und einem Trockenrohr mit P_2O_5 in die Apparatur. Etwa 0·6 Mole Argon wurden in die mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Kolonne unter Überdruck einkondensiert. Dann setzte man die Rektifikation in Betrieb, wobei durch elektrische Heizung in der Blase der Kolonne stündlich 1·87 Mole verdampft wurden, während am Kopf nur 0·027 Mole/Std. entwichen. Der Rücklauffaktor betrug demnach $\sim 1{\cdot}87/0{\cdot}027 = 69$. Das Fortschreiten der Reinigung wurde durch Prüfung des Tripelpunktsdruckes überwacht. Eine 26stündige Rektifikation lieferte folgendes Ergebnis:

Tabelle 1. Rektifikation des Argons in gläserner Wendelsäule.
(18 Wendeln von 6 mm Durchmesser und 250 cm gesamter Rohrlänge.)

Fraktion	Abgezogene Menge in Molen	Tripelpunktsdruck mm Hg	
1	0·02	unscharf	515 bis 516
2	0·37	scharf	516·9
3		,,	516·8
4		,,	516·8
5		,,	516·8
6		,,	516·8
7		,,	516·8
8	0·22	—	516·6
9		—	516·6

Die sechs Mittelfraktionen mit dem konstanten Tripelpunktsdruck von $516{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ mm Hg[2]) wurden für die Messungen der Verdampfungswärme verwendet.

e) Kohlenoxysulfid wurde über das BENDERsche Salz[3]) (Monothiomonoäthylkohlensaures Kalium C_2H_5OCOSK) hergestellt, das man in großer Reinheit gewinnen kann.

Durch Zutropfenlassen von gesättigter Ammoniumrhodanidlösung zu 50%iger Schwefelsäure wurde Kohlenoxysulfid als Rohgas gewonnen, das mit NH_3, H_2S, CS_2, SO_2, HCN, CO_2 und $(C_2H_5)_2S$ verunreinigt ist. Nachdem es in drei Waschflaschen mit 30%iger Natronlauge gewaschen war, wurde es in eine gesättigte Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol eingeleitet, wobei das BENDERsche Salz ausfiel, das nach dem Abnutschen in 60° warmem absolutem Alkohol gelöst, filtriert, umkristallisiert und 2 Tage im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet wurde.

[1]) K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, loc. cit. Daselbst siehe die Einzelheiten über die Durchführung der Rektifikation. [2]) Dieser Wert muß als der zur Zeit beste gelten; kürzlich fand L. STAVELEY im Münchener Laboratorium $516{\cdot}8_5 \pm 0{\cdot}1$ mm Hg in guter Übereinstimmung mit obigem Wert. Siehe auch K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. [3]) C. BENDER, Liebigs Ann. Chem. **148** (1868) 137. F. SALOMON, J. prakt. Chem. (2) **5** (1872) 476.

Die Zersetzung des Salzes geschah in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff durch langsames Zutropfen von Salzsäure. Um den bei der Gasentwicklung mitgerissenen Alkohol größtenteils zurückzuhalten, war das Gasableitungsrohr durch einen kleinen Liebig-Kühler geführt. Das Kohlenoxysulfid wurde mit 30%iger Natronlauge gewaschen, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet, zur Beseitigung von C_2H_5OH durch eine mit flüssigem Propan[1]) auf $-42°$ gekühlte Ausfriertasche geleitet und schließlich mit flüssiger Luft kondensiert. Nach der Befreiung von Wasserstoff durch wiederholtes Aufsieden- und Erstarrenlassen wurde es zwischen $-80°$ und $-90°$ fraktioniert destilliert. Je $^1/_{20}$ der Gesamtmenge wurde als Vor- und Nachlauf verworfen, mit einem Teil der Mittelfraktion 12 Stunden lang der Vorratsballon und das Calorimeter abgesättigt und die Hauptmenge des reinen Gases im Meßkolben aufbewahrt.

f. Methan wurde durch Hydrolyse von Aluminiumcarbid in einem Strom reinen Wasserstoffs gewonnen. Dabei wurde das zerkleinerte Carbid langsam in das mit ausgekochtem, destilliertem Wasser halbvoll gefüllte Reaktionsgefäß eingeschüttet und die Methanentwicklung durch schwaches Erwärmen unterstützt. Das Rohgas wurde in zwei Waschflaschen mit 50% Schwefelsäure, einer Flasche mit 30% Natronlauge gewaschen, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet und mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Die Fraktionierung des Rohgases wurde zwischen $-188°$ und $-193°$ durchgeführt, wobei je $^1/_5$ der Gesamtmenge als Vor- und Nachlauf verworfen wurde.

Die Mittelfraktion zeigte einen konstanten Tripelpunktsdruck von $p = 87{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1$ mm Hg. Dieser Wert wurde im Münchener Laboratorium von K. Weigand auch an einem Methan gefunden, das durch Rektifikation in der beim Argon erwähnten Säule gereinigt war, so daß es sicher ist, daß die benutzte Darstellung wirklich ein einwandfreies Produkt liefert.

g) Monodeuteriomethan CH_3D wurde in einer von L. Popp entwickelten Anordnung dargestellt, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben wird[2]).

7. Ergebnisse.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt.

a) Sauerstoff. Der Messingmantel tauchte in ein Bad von flüssigem Sauerstoff. Der Dampfdruck im Calorimeter wurde auf $554{\cdot}3 \pm 0{\cdot}2$ mm Hg (bezogen auf 0° C) konstant gehalten, was einer Calorimetertemperatur von $T = 87{\cdot}2_7°$ abs. entspricht[3]). Der B-Wert bei 18° C wurde zu -18 cm³/Mol angesetzt und der Faktor F' mit Hilfe von Dichtewerten berechnet, die Mathias und Kamerlingh-

[1]) Das flüssige Propan wird aus einer geneigten Stahlflasche, an die ein 10 mm weites Neusilberrohr von 10 cm Länge geschraubt ist, flüssig in die Dewargefäße abgelassen. Wegen eines Gehaltes an anderen Kohlenwasserstoffen ist die Badtemperatur nicht konstant; für präparative Zwecke sind aber Propanbäder vortrefflich geeignet. [2]) L. Popp und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst. [3]) Nach den Tabellen der P.T.R. Hier und im folgenden ist der Eispunkt zu 273·16° abs. angenommen.

ONNES[4]) angegeben haben. Die bei der Calorimetertemperatur erhaltenen korrigierten Verdampfungswärmen (Tabelle 2) geben bei der Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung $L = 1647{\cdot}3 \pm 1{\cdot}2$ kcal/Mol bei $T = 87{\cdot}2_7°$ abs. und $p = 554{\cdot}3$ mm Hg.

Das Ergebnis wurde noch auf den normalen Siedepunkt umgerechnet. Der für die Reduktion benötigte Wert von $C_{p\,\mathrm{cond.}} = 12{\cdot}9$ cal wurde den Arbeiten von CLUSIUS sowie GIAUQUE und JOHNSTON[1]), die Werte für $T_k = 154{\cdot}3°$ abs. und $p_k = 49{\cdot}7$ Atm. einer Untersuchung von ONNES, DORSMAN und HOLST[2]) entnommen. Man erhält dann für

Sauerstoff: $L = 1630{\cdot}_7 \pm 1{\cdot}5$ cal/Mol
bei $T = 90{\cdot}19°$ abs. und $p = 760$ mm Hg.

Tabelle 2. Verdampfungswärmen von Sauerstoff.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste	Verdampfungswärme am Normalsiedepunkt $p = 760$ mm Hg
11		$1897{\cdot}_5$	$0{\cdot}1035_8$	1831_9	$1640{\cdot}_0$	$1623{\cdot}_3$
12		$1825{\cdot}_7$	$0{\cdot}0997_5$	1830_3	$1638{\cdot}_5$	$1622{\cdot}_8$
13	$0{\cdot}0291$	$1834{\cdot}_6$	$0{\cdot}1001_8$	1831_3	$1639{\cdot}_3$	$1622{\cdot}_6$
14		$2581{\cdot}_3$	$0{\cdot}1411_5$	1828_8	$1637{\cdot}_1$	$1620{\cdot}_5$
15		$2272{\cdot}_2$	$0{\cdot}1238_3$	1834_9	$1642{\cdot}_6$	$1625{\cdot}_9$
16		$2609{\cdot}_2$	$0{\cdot}1424_8$	1831_3	$1639{\cdot}_2$	$1622{\cdot}_8$
9		$3059{\cdot}_1$	$0{\cdot}1011_5$	3024_3	$1631{\cdot}_2$	$1614{\cdot}_6$
10	$0{\cdot}0226_3$	$3002{\cdot}_9$	$0{\cdot}0992_4$	3025_9	$1638{\cdot}_6$	$1622{\cdot}_0$
19		$3008{\cdot}_9$	$0{\cdot}0996_4$	3019_8	$1635{\cdot}_3$	$1618{\cdot}_6$
20		$3006{\cdot}_3$	$0{\cdot}0993_0$	3027_5	$1639{\cdot}_5$	$1622{\cdot}_8$
2		$3863{\cdot}_7$	$0{\cdot}1038_7$	3719_7	$1631{\cdot}_7$	$1615{\cdot}_0$
3		$3738{\cdot}_4$	$0{\cdot}1005_2$	3719_1	$1631{\cdot}_3$	$1614{\cdot}_7$
4	$0{\cdot}0203_7$	$3837{\cdot}_8$	$0{\cdot}1033_1$	3714_8	$1629{\cdot}_6$	$1612{\cdot}_9$
5		$3744{\cdot}_3$	$0{\cdot}1007_4$	3716_8	$1630{\cdot}_4$	$1613{\cdot}_8$
21		$3722{\cdot}_2$	$0{\cdot}0998_7$	3727_0	$1634{\cdot}_8$	$1618{\cdot}_1$
1		$4742{\cdot}_9$	$0{\cdot}1016_7$	4665_0	$1631{\cdot}_3$	$1614{\cdot}_7$
6		$4663{\cdot}_2$	$0{\cdot}1002_9$	4649_7	$1625{\cdot}_9$	$1609{\cdot}_2$
7	$0{\cdot}0181_9$	$4669{\cdot}_9$	$0{\cdot}1000_3$	4668_5	$1632{\cdot}_9$	$1615{\cdot}_8$
8		$4632{\cdot}_7$	$0{\cdot}0998_1$	4641_5	$1622{\cdot}_9$	$1606{\cdot}_3$
22		$4653{\cdot}_5$	$0{\cdot}0998_8$	4659_1	$1629{\cdot}_1$	$1612{\cdot}_5$

[1]) E. MATHIAS und H. K. ONNES, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 117 (1911). [2]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 41. W. F. GIAUQUE und H. L. JOHNSTON, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 230. [3]) K. ONNES, G. DORSMAN und G. HOLST, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 145b (1914).

Dieser Wert kann mit folgenden Literaturdaten für den normalen Siedepunkt verglichen werden:

Tabelle 3. Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei $p = 760$ mm *Hg*.

Autor	L in cal/Mol
Alt (1906)[1]	1629
Dewar (1906)[2]	1635
Keesom (1914)[3]	1625
Dana (1925)[4]	1631 ± 3·3
Giauque und Johnston (1929)[5] .	1628·8 ± 1·5
Diese Arbeit	1630·7 ± 1·5

Die Übereinstimmung der drei letzten, modernsten Werte ist ausgezeichnet; schon aus diesem Grunde können also Apparatur und Meßmethodik als geeignet angesehen werden.

b) Schwefelwasserstoff. Als Kältebad wurde eine Mischung von Methylalkohol mit überschüssiger fester Kohlensäure benutzt, deren Temperatur etwa 195° abs. betrug. Es wurde bei einem Druck von $p = 187·0 \pm 0·2$ mm *Hg* verdampft, was nach Klemenc-Bankowski[6]) und nach Giauque-Blue[7]) einer Calorimetertemperatur von $T = 188·7° \pm 0·1°$ abs. entspricht. Der B-Wert für die Molmengenbestimmung wurde für 17° C zu -258 cm³/Mol aus folgenden Daten berechnet:

Litergewicht (0° C, $p = 760$ mm *Hg*) $= 1·5392$[6]).

Kritische Daten: $p_k = 89$ Atm. $T_k = 373°$ abs.[8])

Für die Flüssigkeitsdichte wurde $d = 1·006_5$[9]) eingesetzt. Die Extrapolationsgerade für die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte liefert als Verdampfungswärme bei unendlich schneller Verdampfung für

Schwefelwasserstoff: $L = 4680 \pm 4$ cal/Mol
bei $T = 188·7° \pm 0·1°$ und $p = 187·0 \pm 0·2$ mm *Hg*.

Die Reduktion dieses Wertes auf Normalbedingungen ergibt

$$L = 4456 \pm 8 \text{ cal/Mol}$$

bei $T = 212·7°$ abs.[6]) und $p = 760$ mm *Hg*.

[1]) H. Alt, Ann. Physik **19** (1906) 739. [2]) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **76** A (1906) 325. [3]) W. H. Keesom, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 137 e (1914). [4]) L. J. Dana, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **60** (1925) 241. [5]) W. F. Giauque und H. L. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 230. [6]) A. Klemenc und O. Bankowski, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 348. [7]) W. F. Giauque und R. W. Blue, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 831. [8]) E. Cardoso und E. Arni, J. chim. phys. **10** (1912) 504. [9]) D. McIntosh, B. Steele und E. Archibald, Z. physik. Chem. **55** (1906) 129.

Tabelle 4. Verdampfungswärmen von Schwefelwasserstoff für $p = 187{\cdot}0$ mm *Hg*.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste
11		$2704{\cdot}_{5}$	$0{\cdot}1029_{2}$	2627_{8}	$4644{\cdot}_{5}$
12		$2706{\cdot}_{7}$	$0{\cdot}1030_{0}$	2627_{9}	$4644{\cdot}_{8}$
13	$0{\cdot}0407_{4}$	$2707{\cdot}_{5}$	$0{\cdot}1033_{0}$	2621_{0}	$4632{\cdot}_{4}$
14		$2710{\cdot}_{2}$	$0{\cdot}1032_{4}$	2625_{1}	$4639{\cdot}_{8}$
15		$2706{\cdot}_{0}$	$0{\cdot}1030_{8}$	2625_{1}	$4639{\cdot}_{9}$
8		$3791{\cdot}_{9}$	$0{\cdot}1006_{2}$	3768_{5}	$4625{\cdot}_{1}$
9	$0{\cdot}0339_{5}$	$3806{\cdot}_{8}$	$0{\cdot}1008_{7}$	3774_{0}	$4631{\cdot}_{8}$
10		$3788{\cdot}_{9}$	$0{\cdot}1006_{5}$	3764_{4}	$4619{\cdot}_{8}$
16		$3793{\cdot}_{7}$	$0{\cdot}1006_{9}$	3767_{7}	$4624._{3}$
5		$5770{\cdot}_{4}$	$0{\cdot}1013_{9}$	5691_{3}	$4592{\cdot}_{0}$
6	$0{\cdot}0275_{3}$	$5769{\cdot}_{2}$	$0{\cdot}1014_{3}$	5687_{9}	$4589{\cdot}_{1}$
7		$5761{\cdot}_{9}$	$0{\cdot}1012_{4}$	5691_{3}	$4591{\cdot}_{9}$
17		$5766{\cdot}_{4}$	$0{\cdot}1011_{8}$	5699_{2}	$4598{\cdot}_{4}$
1		$8588{\cdot}_{1}$	$0{\cdot}1124_{3}$	7638_{6}	$4563{\cdot}_{4}$
2		$7721{\cdot}_{7}$	$0{\cdot}1008_{7}$	7655_{1}	$4573{\cdot}_{1}$
3	$0{\cdot}0236_{9}$	$7680{\cdot}_{1}$	$0{\cdot}1006_{4}$	7631_{3}	$4558{\cdot}_{4}$
4		$7684{\cdot}_{0}$	$0{\cdot}1006_{4}$	7635_{1}	$4561{\cdot}_{1}$
18		$7685{\cdot}_{3}$	$0{\cdot}1002_{6}$	7665_{4}	$4579{\cdot}_{3}$

Der Wert für $C_{p\,\mathrm{cond.}}$ im Reduktionsintervall wurde dabei einer Arbeit von Clusius[1]) entnommen. In einer später erschienenen Arbeit von Giauque und Blue[2]) wird die Verdampfungswärme am Normalsiedepunkt zu $L = 4463 \pm 4$ cal/Mol angegeben. Wenn man bedenkt, daß die obige Reduktion über ein Temperaturintervall von 24° C erfolgte (vgl. die Bemerkung auf S. 407), so ist die Übereinstimmung noch als ganz befriedigend anzusehen.

c) Phosphorwasserstoff. Als Temperaturbad diente wiederum eine Kältemischung aus Methylalkohol und fester Kohlensäure. Die Verdampfung geschah bei den Messungen 1 bis 3 bei einem Dampfdruck von $p = 768{\cdot}8 \pm 0{\cdot}4$ mm *Hg*, bei den Messungen 4 bis 27 bei einem Druck von $p = 757{\cdot}1 \pm 0{\cdot}4$ mm *Hg*, diese Drucke entsprechen nach Henning und Stock[3]) den Calorimetertemperaturen $T = 185{\cdot}9_{4}$° abs. bzw. $T = 185{\cdot}6_{4}$° abs. Den zweiten Virialkoeffizienten bei Zimmer-

[1]) K. Clusius, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. **32** (1932) 171 u. a. W. F. Giauque und R. W. Blue, loc. cit. [2]) W. F. Giauque und R. W. Blue, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 831. [3]) F. Henning und A. Stock, Z. Physik **4** (1921) 226.

temperatur liefert die Rechnung über die Boyle-Temperatur zu $B = -167$ cm³/Mol bei $T = 293°$ bis $296°$ abs. Dabei wurden benutzt:

Litergewicht des Gases $= 1{\cdot}5317$[1]).

$p_k = 64{\cdot}5$ Atm., $T_k = 315°$ abs.[2])

Der B-Wert bei der Calorimetertemperatur wurde einer Arbeit von Long und Gulbransen[3]) entnommen. Er beträgt bei $T = 185{\cdot}7°$ abs. -480 cm³/Mol. Die Flüssigkeitsdichte bei dieser Temperatur ist $d = 0{\cdot}765$[4]). Zur Reduktion der Verdampfungswärme auf den Normalsiedepunkt $T = 185{\cdot}7_2°$ abs.[5]), die im vorliegenden Falle nur eine geringfügige Umrechnung erforderte (Tabelle 5), wurden die von

Tabelle 5. Verdampfungswärmen von Phosphorwasserstoff.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste	Verdampfungswärme am Normalsiedepunkt $p = 760$ mm Hg
1		$1982{\cdot}_3$	$0{\cdot}1012_5$	1957_8	$3449{\cdot}_4$	$3451{\cdot}_0$
2		$2042{\cdot}_6$	$0{\cdot}1042_3$	1959_7	$3452{\cdot}_8$	$3454{\cdot}_4$
3		$2023{\cdot}_1$	$0{\cdot}1030_6$	1963_0	$3458{\cdot}_9$	$3460{\cdot}_5$
10		$1986{\cdot}_9$	$0{\cdot}1015_2$	1957_2	$3448{\cdot}_7$	$3448{\cdot}_2$
11	$0{\cdot}0407_4$	$1987{\cdot}_4$	$0{\cdot}1012_9$	1962_1	$3456{\cdot}_9$	$3456{\cdot}_4$
12		$2014{\cdot}_9$	$0{\cdot}1031_0$	1954_3	$3443{\cdot}_6$	$3443{\cdot}_2$
25		$1992{\cdot}_3$	$0{\cdot}1016_4$	1960_2	$3453{\cdot}_8$	$3453{\cdot}_3$
26		$2009{\cdot}_3$	$0{\cdot}1025_3$	1959_7	$3452{\cdot}_9$	$3452{\cdot}_4$
27		$1999{\cdot}_5$	$0{\cdot}1021_3$	1957_8	$3449{\cdot}_6$	$3449{\cdot}_1$
4		$2840{\cdot}_2$	$0{\cdot}1009_1$	2814_6	$3454{\cdot}_2$	$3443{\cdot}_5$
5		$2948{\cdot}_7$	$0{\cdot}1048_5$	2812_3	$3441{\cdot}_2$	$3440{\cdot}_7$
6		$2900{\cdot}_6$	$0{\cdot}1031_4$	2812_3	$3441{\cdot}_8$	$3440{\cdot}_7$
13	$0{\cdot}0339_5$	$2829{\cdot}_4$	$0{\cdot}1006_9$	2810_0	$3438{\cdot}_4$	$3437{\cdot}_9$
14		$2844{\cdot}_6$	$0{\cdot}1010_9$	2813_9	$3443{\cdot}_2$	$3442{\cdot}_7$
15		$2854{\cdot}_1$	$0{\cdot}1015_1$	2811_6	$3440{\cdot}_6$	$3440{\cdot}_1$
16		$3871{\cdot}_9$	$0{\cdot}1018_5$	3801_6	$3417{\cdot}_8$	$3417{\cdot}_3$
17		$3878{\cdot}_0$	$0{\cdot}1019_2$	3804_9	$3420{\cdot}_5$	$3420{\cdot}_0$
18	$0{\cdot}0291$	$3874{\cdot}_6$	$0{\cdot}1017_7$	3807_2	$3422{\cdot}_7$	$3422{\cdot}_2$
22		$3864{\cdot}_0$	$0{\cdot}1015_7$	3804_3	$3420{\cdot}_1$	$3419{\cdot}_7$
23		$3856{\cdot}_4$	$0{\cdot}1014_1$	3802_8	$3418{\cdot}_8$	$3418{\cdot}_3$
24		$3856{\cdot}_0$	$0{\cdot}1012_0$	3810_3	$3425{\cdot}_4$	$3424{\cdot}_9$
7		$6383{\cdot}_2$	$0{\cdot}1028_9$	6203_9	$3373{\cdot}_5$	$3373{\cdot}_0$
8		$6305{\cdot}_4$	$0{\cdot}1016_9$	6200_6	$3372{\cdot}_1$	$3371{\cdot}_6$
9	$0{\cdot}0226_3$	$6305{\cdot}_9$	$0{\cdot}1016_4$	6204_2	$3373{\cdot}_9$	$3373{\cdot}_5$
19		$6312{\cdot}_2$	$0{\cdot}1017_9$	6201_2	$3372{\cdot}_3$	$3371{\cdot}_8$
20		$6470{\cdot}_0$	$0{\cdot}1045_0$	6191_4	$3366{\cdot}_8$	$3366{\cdot}_4$
21		$6308{\cdot}_7$	$0{\cdot}1019_7$	6186_8	$3364{\cdot}_5$	$3364{\cdot}_1$

[1]) M. Ritchie, Nature **123** (1929) 838. [2]) E. Briner, J. chim. physique **4** (1906) 476. [3]) E. A. Long und E. A. Gulbransen, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 203. [4]) A. Durrant, T. Pearson, P. Robinson, J. chem. Soc. London **1934**, 732. [5]) F. Henning und A. Stock, loc. cit.

(Clusius und Frank[1]) angegebenen Werte für die Molwärmen benutzt. Die Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung ergibt für

Phosphorwasserstoff: $L = 3493 \pm 3$ cal/Mol
bei $T = 185{\cdot}7_1$ abs. bzw. 760 mm Hg.

In sehr guter Übereinstimmung damit steht ein Wert, der unabhängig von dieser Untersuchung von Stephenson und Giauque[2]) gefunden wurde:

$$L = 3489 \pm 3 \text{ cal/Mol bei } T = 185{\cdot}3_8{}^{\circ} \text{ abs.}$$

d) Argon (Tabelle 6). Als Temperaturbad wurde flüssiger Sauerstoff benutzt. Der Dampfdruck im Calorimeter wurde auf $p = 755{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2$ mm Hg konstant gehalten, entsprechend einer Calorimetertemperatur $T = 87{\cdot}24^{\circ}$ abs.[3]). Den B-Wert bei Zimmertemperatur lieferte eine Arbeit von Holborn und Otto[4]) zu -17 cm³/Mol bei 19° bis 20° C. Für die Calorimetertemperatur ergibt sich nach Cath und Onnes[5]) ein gemessener B-Wert von -240 cm³/Mol. Die Flüssigkeitsdichte wurde nach Baly und Donnan[6]) zu 1·4033 angesetzt.

Tabelle 6. Verdampfungswärmen von Argon.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste	Verdampfungswärme am Normalsiedepunkt $p = 760$ mm Hg
5		$3464{\cdot}_3$	$0{\cdot}1003_0$	3453_9	$1520{\cdot}_6$	$1520{\cdot}_3$
6		$3480{\cdot}_5$	$0{\cdot}1007_4$	3454_9	$1521{\cdot}_0$	$1520{\cdot}_7$
7	$0{\cdot}0203_7$	$3468{\cdot}_6$	$0{\cdot}1004_0$	3454_8	$1521{\cdot}_2$	$1520{\cdot}_9$
18		$3445{\cdot}_9$	$0{\cdot}0996_6$	3457_7	$1521{\cdot}_8$	$1521{\cdot}_5$
19		$3444{\cdot}_2$	$0{\cdot}0996_9$	3454_9	$1520{\cdot}_8$	$1520{\cdot}_5$
1		$4846{\cdot}_6$	$0{\cdot}1084_9$	4467_3	$1512{\cdot}_7$	$1512{\cdot}_4$
2		$4645{\cdot}_7$	$0{\cdot}1039_8$	4467_9	$1513{\cdot}_2$	$1512{\cdot}_9$
3	$0{\cdot}0178_7$	$4518{\cdot}_1$	$0{\cdot}1011_0$	4468_9	$1513{\cdot}_3$	$1513{\cdot}_0$
4		$4510{\cdot}_7$	$0{\cdot}1009_3$	4469_1	$1513{\cdot}_4$	$1513{\cdot}_1$
20		$4523{\cdot}_5$	$0{\cdot}1010_0$	4478_7	$1516{\cdot}_7$	$1516{\cdot}_4$
21		$5647{\cdot}_2$	$0{\cdot}1015_4$	5561_6	$1496{\cdot}_4$	$1496{\cdot}_1$
22	$0{\cdot}0159_1$	$5667{\cdot}_6$	$0{\cdot}1017_0$	5572_9	$1499{\cdot}_9$	$1499{\cdot}_6$
23		$5661{\cdot}_7$	$0{\cdot}1016_1$	5572_0	$1499{\cdot}_7$	$1499{\cdot}_4$

[1]) K. Clusius und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405. [2]) C. C. Stephenson und W. F. Giauque, J. chem. Physics **5** (1937) 149. Wir weisen auf die Diskrepanz der deutschen und amerikanischen Siedetemperaturen des PH_3 hin, lassen aber im Augenblick die Frage offen, welche Angaben den Vorzug verdienen. [3]) Nach eigenen gemeinsam mit Herrn K. Weigand durchgeführten Messungen, über die demnächst berichtet wird. [4]) L. Holborn und J. Otto, Z. Physik **23** (1924) 77. [5]) P. G. Cath und H. K. Onnes, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 156a. [6]) E. Baly und F. Donnan, J. chem. Soc. London **81** (1902) 911.

Der $C_{p\ \mathrm{cond.}}$-Wert $= 10{\cdot}06$ zur Umrechnung auf Normaldruck ist einer Arbeit von CLUSIUS[1]) entnommen worden. Die kritischen Daten werden von MATHIAS und CROMMELIN[2]) zu $p_k = 48$ Atm., $T_k = 150{\cdot}7°$ abs. angegeben. Extrapoliert man auf unendlich schnelle Verdampfung, so ergibt sich für

Argon: $L = 1557{\cdot}_5 \pm 1{\cdot}5$ cal/Mol
bei $T = 87{\cdot}29°$ abs. und $p = 760$ mm Hg[3]).

Von anderer Seite liegt ein calorimetrischer Wert für die Verdampfungswärme am normalen Siedepunkt nicht vor.

e) Kohlenoxysulfid. Als Temperaturbad wurde flüssiges Propan benutzt, das unter Atmosphärendruck siedend eine Temperatur von $T = 231°$ abs. besitzt[4]). Das Propan wurde durch einfaches Entspannen aus der Bombe verflüssigt. Zur Verminderung der Explosionsgefahr des offen siedenden Propans war der Teil der Apparatur, in dem sich das Calorimeter befand, durch hohe Pappwände von der übrigen Apparatur, insbesondere von den mit Gasheizung betriebenen Hochvakuumpumpen getrennt.

Tabelle 7. Verdampfungswärmen von Kohlenoxysulfid bei $p = 494{\cdot}0$ mm Hg.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste
10		$2548{\cdot}_0$	$0{\cdot}1025_5$	2484_6	$4407{\cdot}_4$
11		$2548{\cdot}_2$	$0{\cdot}1010_0$	2523_0	$4476{\cdot}_2$
12	$0{\cdot}0407_4$	$2537{\cdot}_9$	$0{\cdot}1014_0$	2502_9	$4440{\cdot}_0$
17		$2547{\cdot}_3$	$0{\cdot}1019_5$	2498_6	$4432{\cdot}_3$
18		$2535{\cdot}_0$	$0{\cdot}1015_8$	2495_6	$4426{\cdot}_8$
7		$3644{\cdot}_5$	$0{\cdot}1016_0$	3587_1	$4419{\cdot}_1$
8	$0{\cdot}0339_5$	$3661{\cdot}_2$	$0{\cdot}1030_8$	3551_8	$4375{\cdot}_3$
9		$3607{\cdot}_8$	$0{\cdot}1014_6$	3555_9	$4380{\cdot}_6$
16		$3612{\cdot}_6$	$0{\cdot}1010_5$	3575_1	$4404{\cdot}_1$
5		$5460{\cdot}_1$	$0{\cdot}1016_7$	5370_4	$4349{\cdot}_6$
6	$0{\cdot}0275_3$	$5405{\cdot}_0$	$0{\cdot}1007_1$	5366_9	$4346{\cdot}_7$
14		$5403{\cdot}_9$	$0{\cdot}1007_0$	5366_3	$4346{\cdot}_1$
15		$5412{\cdot}_4$	$0{\cdot}1006_5$	5377_4	$4355{\cdot}_2$
1		$7177{\cdot}_7$	$0{\cdot}1016_8$	7060_5	$4233{\cdot}_6$
2		$7194{\cdot}_5$	$0{\cdot}1017_3$	7072_2	$4240{\cdot}_8$
3	$0{\cdot}0236_9$	$7186{\cdot}_8$	$0{\cdot}1015_8$	7075_0	$4242{\cdot}_2$
4		$7146{\cdot}_8$	$0{\cdot}1018_5$	7115_2	$4266{\cdot}_3$
13		$7173{\cdot}_8$	$0{\cdot}1000_7$	7168_8	$4298{\cdot}_7$

[1]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. [2]) E. MATHIAS und C. A. CROMMELIN, ONNES, Comm. Suppl. **52** (1924). [3]) Siehe Anm. 3, S. 415. [4]) P. HARTECK und R. EDSE, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 220, 396.

Der Dampfdruck im Calorimeter wurde auf $p = 494{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2$ mm *Hg* konstant gehalten, was nach KEMP und GIAUQUE[1]) einer Calorimetertemperatur von $T = 214{\cdot}0_6 \pm 0{\cdot}01°$ abs. entspricht. Der *B*-Wert bei Zimmertemperatur beträgt -310 cm³/Mol bei 18° C. Die dazu benutzten Daten sind:

Litergewicht des Gases (0° C, 760 mm *Hg*) = 2·721[2]),

$p_k = 65{\cdot}1$ Atm., $T_k = 378{\cdot}2°$ abs.[3])

Die Extrapolation der Meßwerte (Tabelle 7) auf unendlich schnelle Verdampfung ergibt für

Kohlenoxysulfid: $L = 4534 \pm 8$ cal/Mol
bei $T = 214{\cdot}0_6°$ abs. bzw. $p = 494{\cdot}0$ mm *Hg*.

Die Reduktion auf normalen Siedepunkt wurde wie beim Schwefelwasserstoff erst an diesem Wert vorgenommen. Der unmittelbar gemessene Wert ist hier als zuverlässiger anzusehen, da sich die Reduktion über einen Temperaturbereich von etwa 9° erstreckt. Es ergibt sich

$L = 4432 \pm 8$ cal/Mol

bei $T = 222{\cdot}9°$ abs.[1]) und $p = 760$ mm *Hg*.

Dabei wurden für die Molwärme $C_{p\,\mathrm{cond.}}$ zur Reduktion Daten von KEMP und GIAUQUE[1]) benutzt. Die letzteren Autoren geben in ihrer Arbeit, die gleichzeitig mit den hier vorliegenden Untersuchungen unabhängig davon durchgeführt wurde, für die Verdampfungswärme einen Wert von

$L = 4423 \pm 4$ cal/Mol bei $T = 222{\cdot}9°$ abs.

an. Die Übereinstimmung ist noch ausreichend.

f) Methan. Als äußeres Bad wurde flüssige Luft verwendet, als Hilfsbadflüssigkeit Methan. Der Druck im Hilfsbad wurde auf $p = 410$ mm *Hg*, entsprechend einer Temperatur von $T = 104{\cdot}7°$ abs. eingestellt; der Calorimeterdruck betrug $p = 246{\cdot}1$ mm *Hg* und die Calorimetertemperatur damit $T = 99{\cdot}5_4°$ abs.[4]) In der Umgebung des Druckes von $p = 250$ mm *Hg* dürfte die Dampfdruckkurve von HENNING und STOCK besonders zuverlässig sein, worauf schon bei früherer Gelegenheit hingewiesen wurde[5]). Die Berechnung des zweiten Virial-

---

[1]) J. B. KEMP und W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 79. [2]) W. HEMPEL, Z. angew. Ch. **14** (1901) 865. [3]) A. STOCK und E. KUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1917) 159. [4]) F. HENNING und A. STOCK, loc. cit. [5]) A. FRANK und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 291.

Tabelle 8. Verdampfungswärmen von Methan bei $p = 246{\cdot}1$ mm Hg.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste
10		$1809{\cdot}_8$	$0{\cdot}0998_6$	1812_3	$2025{\cdot}_7$
11		$1811{\cdot}_2$	$0{\cdot}1000_0$	1811_2	$2024{\cdot}_4$
12	$0{\cdot}0339_5$	$1830{\cdot}_1$	$0{\cdot}1009_1$	1813_6	$2027{\cdot}_0$
19		$1813{\cdot}_5$	$0{\cdot}1001_0$	1811_7	$2024{\cdot}_9$
20		$1823{\cdot}_9$	$0{\cdot}1005_7$	1813_6	$2027{\cdot}_0$
7		$2704{\cdot}_6$	$0{\cdot}0982_5$	2752_8	$2022{\cdot}_5$
8		$2712{\cdot}_9$	$0{\cdot}0986_4$	2750_3	$2020{\cdot}_8$
9	$0{\cdot}0275_3$	$2720{\cdot}_6$	$0{\cdot}0989_4$	2750_8	$2021{\cdot}_1$
17		$2713{\cdot}_7$	$0{\cdot}0984_8$	2755_6	$2024{\cdot}_5$
18		$2726{\cdot}_9$	$0{\cdot}0991_7$	2749_7	$2020{\cdot}_2$
4		$3498{\cdot}_3$	$0{\cdot}0990_1$	3533_3	$2014{\cdot}_7$
5		$3496{\cdot}_5$	$0{\cdot}0988_4$	3537_5	$2017{\cdot}_2$
6	$0{\cdot}0242_5$	$3507{\cdot}_9$	$0{\cdot}0990_7$	3540_8	$2019{\cdot}_0$
15		$3484{\cdot}_9$	$0{\cdot}0984_3$	3540_5	$2018{\cdot}_9$
16		$3489{\cdot}_1$	$0{\cdot}0985_5$	3540_4	$2018{\cdot}_8$
1		$4164{\cdot}_2$	$0{\cdot}0983_5$	4234_1	$2012{\cdot}_6$
2		$4173{\cdot}_4$	$0{\cdot}0986_3$	4231_4	$2011{\cdot}_3$
3	$0{\cdot}0221_4$	$4246{\cdot}_0$	$0{\cdot}1003_5$	4231_2	$2011{\cdot}_5$
13		$4186{\cdot}_2$	$0{\cdot}0988_6$	4234_5	$2012{\cdot}_8$
14		$4153{\cdot}_2$	$0{\cdot}0979_4$	4240_6	$2015{\cdot}_7$

koeffizienten ergibt für $T = 291°$ bis $292°$ abs. $B = -30$ cm³/Mol, wenn folgende Unterlagen benutzt werden:

Litergewicht des Gases (0° C, 760 mm Hg) = 0·7168[1]).

$p_k = 45{\cdot}6$ Atm., $T_k = 190{\cdot}3°$ abs.[2]).

Für die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten bei der Calorimetertemperatur ($B = -235$ cm³/Mol) und für die Flüssigkeitsdichte ($d = 0{\cdot}472$) wurden Daten von CARDOSO und von BAUME und PERROT[1]) benutzt.

Die Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung (Tabelle 8) liefert für

Methan: $L = 2036 \pm 2$ cal/Mol
bei $T = 99{\cdot}5_4°$ abs. und $p = 246{\cdot}1$ mm Hg.

g) Monodeuteriomethan (Tabelle 9). Wie beim Methan CH_4 wurde auch hier als äußeres Temperaturbad flüssige Luft, als Hilfsbad Methan verwendet. Der Druck im Hilfsbad wurde wieder auf

[1]) G. BAUME und F. L. PERROT, J. chem. Physics **7** (1919) 372. [2]) E. CARDOSO, J. Chim. physique **13** (1915) 312.

$p = 410$ mm *Hg* eingestellt, entsprechend $T = 109{\cdot}7°$ abs.; verdampft wurde bei einem Calorimeterdruck von $245{\cdot}4 \pm 0{\cdot}2$ mm *Hg*.

Tabelle 9. Verdampfungswärmen von Monodeuteriomethan bei $p = 245{\cdot}4$ mm *Hg*.

Messung	Heizstromstärke in A	Heizdauer t in sec	Verdampfte Molmenge n	$\frac{t}{n}$	Verdampfungswärme ohne Wärmeverluste
10		1818·$_2$	0·0995$_5$	1826$_4$	2041·$_6$
11		1809·$_4$	0·0993$_5$	1821$_2$	2035·$_8$
12	0·0339$_5$	1813·$_1$	0·0994$_8$	1822$_6$	2037·$_4$
19		1808·$_3$	0·0990$_0$	1826$_6$	2042·$_0$
20		1809·$_4$	0·0994$_3$	1819$_8$	2034·$_2$
7		2764·$_1$	0·0998$_7$	2767$_7$	2034·$_0$
8		2781·$_7$	0·1005$_9$	2765$_4$	2032·$_5$
9	0·0275$_3$	2797·$_8$	0·1010$_9$	2767$_6$	2034·$_1$
17		2769·$_1$	0·1000$_0$	2769$_1$	2035·$_1$
18		2764·$_8$	0·0998$_2$	2769$_8$	2035·$_6$
4		3544·$_4$	0·0995$_2$	3561$_5$	2031·$_3$
5		3544·$_6$	0·0997$_2$	3554$_5$	2027·$_3$
6	0·0242$_5$	3550·$_2$	0·0997$_1$	3560$_5$	2030·$_7$
15		3542·$_9$	0·0996$_1$	3556$_8$	2028·$_5$
16		3547·$_7$	0·0997$_1$	3558$_0$	2029·$_2$
1		4206·$_5$	0·0992$_4$	4238$_7$	2015·$_3$
2		4215·$_8$	0·0989$_9$	4258$_8$	2024·$_9$
3	0·0221$_4$	4239·$_2$	0·0995$_1$	4260$_1$	2025·$_4$
13		4145·$_0$	0·0974$_3$	4254$_3$	2022·$_8$
14		4148·$_9$	0·0972$_5$	4266$_2$	2028·$_5$

Um die zu diesem Druck gehörige Temperatur festzulegen, wurde der Dampfdruck von CH_3D mit dem von CH_4 verglichen. Dabei stellte sich heraus, daß der CH_3D-Dampfdruck größer als der des CH_4 ist. Die Temperatur wurde nach HENNING und STOCK ermittelt[1]) und die Umrechnung des früheren Eispunktes von 273·10° abs. auf den von uns benutzten Wert 273·16° abs. berücksichtigt.

Tabelle 10. Dampfdrucke von CH_3D und CH_4.

p_{CH_4}	$T°$ abs.	p_{CH_3D}	p_{CH_4}	$T°$ abs.	p_{CH_3D}
233·9	99·05	234·6	247·7	99·59	248·6
235·9	99·13	236·6	249·9	99·68	250·5
237·4	99·19	238·2	251·9	99·73	252·6
238·9	99·25	239·9	254·2	99·84	254·9
240·7	99·32	241·4	256·4	99·92	257·0
242·3	99·38	243·2	258·5	100·00	259·3
243·9	99·45	244·9	261·0	100·09	261·9
246·9	99·53	246·8	263·3	100·17	264·0

[1]) F. HENNING und A. STOCK, loc. cit.

Nach diesen Messungen beträgt die zu dem Calorimeterdruck $p = 245{\cdot}4$ mm Hg gehörige Temperatur $99{\cdot}4_7{}^\circ$ abs. Die B-Werte bei Zimmertemperatur und bei der Calorimetertemperatur sowie das Flüssigkeitsvolumen können denen für gewöhnliches Methan gleichgesetzt werden.

Die Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung ergibt für

Monodeuteriomethan: $L = 2050 \pm 2$ cal/Mol
bei $T = 99{\cdot}4_7{}^\circ$ abs. und $p = 245{\cdot}4$ mm Hg.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle 11 übersichtlich zusammengestellt. Man erkennt, daß das in der Einleitung gesetzte Ziel einer Meßgenauigkeit von $\pm 0{\cdot}1$ % in der Tat erreicht worden ist.

Tabelle 11. Verdampfungswärmen einiger kondensierter Gase.

Gas	Temperatur T° abs.	Druck mm Hg	Verdampfungswärme in cal-Mol	L/T_s	$\frac{L + {}^9/_8 R\Theta}{T_s}$
Sauerstoff	$90{\cdot}1_9$	760	$1630{\cdot}7 \pm 1{\cdot}5$	18·1	20·9
Schwefelwasserstoff	188·7	187	4680 ± 4	—	—
„	212·7	760	4456 ± 5*	20·9	22·2
Phosphorwasserstoff	$185{\cdot}7_2$	760	3493 ± 3	18·8	19·9
Argon	$87{\cdot}2_6$	760	$1557{\cdot}5 \pm 1{\cdot}5$	17·8	19·9
Kohlenoxysulfid	$214{\cdot}0_3$	494·0	4534 ± 8	—	—
„	$222{\cdot}9_0$	760	4432 ± 8*	19·9	20·8
Methan	$99{\cdot}5_4$	246·1	2036 ± 2	—	—
„	111·5	760	1955 ± 3*	17·5	19·8
Monodeuteriomethan	$99{\cdot}4_7$	245·4	2050 ± 2	—	—

* Die gesternten Zahlen sind auf normalen Siedepunkt umgerechnete Werte.

In der Tabelle sind ferner die Verdampfungsentropien am Normalsiedepunkt, d. h. die Trouton-Pictetschen Konstanten L/T_s, der Gase mit aufgenommen worden. Diese Werte sind etwas kleiner als der Normalwert 20 bis 22, wie es immer der Fall bei tiefsiedenden Substanzen ist. Die Abweichung hat mindestens teilweise ihre Ursache in der Existenz einer Nullpunktsenergie[1]). Bei Berücksichtigung derselben erhält man, wie die letzte Reihe der Tabelle zeigt, bessere Werte, ohne daß allerdings die individuellen Schwankungen der Werte eine merkliche Änderung erfahren.

[1]) Bennewitz und F. Simon, Z. Physik **16** (1923) 183.

Die Werte für die Verdampfungswärmen sind zum größten Teil in bereits veröffentlichten Untersuchungen zur Berechnung von calorischen Entropien herangezogen worden, so daß wegen der ausführlichen Besprechung auf diese Arbeiten verwiesen werden muß[1]). Die entsprechende Überlegung wird für Argon demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung der vorliegenden Untersuchung durch die Bereitstellung von Apparaten. Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen danken wir für die kostenlose Überlassung von flüssiger Luft und Herrn Mechanikermeister E. Holz für die geschickte Anfertigung der Metallapparaturen.

1) K. Clusius und A. Frank, PH_3, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405; H_2S, (B) **34** (1936) 420; CH_4, (B) **36** (1937) 291. K. Clusius, L. Popp und A. Frank, CH_3D, Physica **4** (1937) 1105.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Dezember 1938.

Das sichtbare Fluorescenzspektrum von $HgCl$ und die daraus berechnete Bildungswärme von dampfförmigem Quecksilberchlorid ($HgCl_2$).

Von

K. Wieland.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 39.)

Das komplizierte Emissionsspektrum B von $HgCl$ ($\lambda\lambda$ 5600 bis 3100) wird durch Fluorescenzanregung, insbesondere bei Fremdgaszusatz, so weit vereinfacht, daß eine Schwingungsanalyse durchgeführt und eine über 200 Banden umfassende Kantenformel aufgestellt werden kann. Daraus erhält man eine eindeutige Zuordnung der Molekülterme zu den Atomen sowie einen verhältnismäßig genauen Dissoziationswert Q_2 (26 kcal) für den Grundzustand von $HgCl$. Ferner kann man aus dem optischen Dissoziationsprozeß: $HgCl_2 + h\nu_{ab} = HgCl + Cl + h\nu_{fl}$, wo ν_{ab} die eingestrahlte und ν_{fl} die als Fluorescenz ausgestrahlte Lichtfrequenz bedeuten, die Dissoziationsenergie Q_1 für den Zerfall von $HgCl_2$ in $HgCl + Cl$ einigermaßen zuverlässig abschätzen (77 kcal). Die atomare Bildungswärme von $HgCl_2$ erhält man unmittelbar als Summe von $Q_1 + Q_2 = 103$ (± 5) kcal, in guter Übereinstimmung mit dem thermochemisch bestimmten Wert $104{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$ kcal.

Einleitung.

Das Emissionsspektrum eines mit dampfförmigem Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) beschickten GEISSLER-Rohres besteht aus drei Bandensystemen B ($\lambda\lambda$ 5600 bis 3100), C ($\lambda\lambda$ 2900 bis 2700) und D ($\lambda\lambda$ 2650 bis 2400), die aus Gründen der Analogie mit den entsprechenden Spektren des Bromids und des Jodids dem zweiatomigen, chemisch unstabilen $HgCl$-Radikal angehören müssen[1]). Aus den gleichen Gründen muß ferner der untere Elektronenzustand aller drei Spektren mit dem Grundzustand von $HgCl$ identifiziert werden. Diese Zuordnung hat sich auf Grund einer Schwingungsanalyse bisher nur bei dem besonders einfach gebauten Bandensystem D bestätigen lassen. Eine kürzlich von CORNELL[2]) durchgeführte Teilanalyse des Bandensystems C, die zwar $HgCl$ als Träger des Spektrums, nicht aber den von Spektrum D her bekannten Grundzustand bestätigt,

[1]) K. WIELAND, Z. Physik **76** (1932) 801; **77** (1932) 157. [2]) S. D. CORNELL, Physic. Rev. **54** (1938) 341.

wirkt wenig überzeugend, solange der Chlorisotopeneffekt nicht nachgewiesen werden kann. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem dritten Spektrum B, das infolge seiner äußerst verwickelten Bandenstruktur lange Zeit einer Analyse unzugänglich zu sein schien. Dabei hat sich herausgestellt, daß gerade dieses Spektrum zur Prüfung unserer Zuordnung und darüber hinaus zur Berechnung der Bindungsenergie des *HgCl*- und des $HgCl_2$-Moleküls besonders geeignet ist.

Experimentelle Ergebnisse.

Das Emissionsspektrum.

Das im GEISSLER-Rohr erregte Bandenspektrum B umfaßt den ungewöhnlich weiten Spektralbereich $\lambda\lambda$ 5600 bis 3100 Å und besitzt ein stark ausgeprägtes Intensitätsmaximum am langwelligen Ende (Fig. 1a). Die Bandenstruktur ist hier — im Gegensatz zum kurzwelligen Teil unterhalb von etwa 4300 Å — sehr verwickelt. Sie besteht teils aus rot abschattierten, teils aus violett abschattierten und teils aus linienartigen Banden, so daß eine sinngemäße Entwirrung selbst bei Benutzung eines 3-m-Gitters nicht gelingen wollte. Zwar lassen sich die durchweg nach Rot abschattierten Banden des kurzwelligen Teiles in ein gemeinsames Kantenschema einordnen, jedoch ohne Festlegung der Quantennumerierung.

Das Fluorescenzspektrum.

Nun kann man, wie TERENIN[1]) zuerst gezeigt hat, Spektrum B auch als Fluorescenzspektrum erhalten, nämlich durch Bestrahlung von $HgCl_2$-Dampf mit sehr kurzwelligem Licht ($\lambda \lesssim 1900$ Å). Hierbei tritt eine optische Dissoziation ein, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:

$$HgCl_2 + h\nu_{ab} = Cl + HgCl^* = Cl + HgCl + h\nu_{fl},$$

wo ν_{ab} die eingestrahlte, von $HgCl_2$ absorbierte Frequenz und ν_{fl} die von *HgCl* als Fluorescenzlicht ausgestrahlte Frequenz bedeuten. Die Energiedifferenz $(h\nu_{ab} - h\nu_{fl})$ muß mindestens gleich sein der Dissoziationsenergie Q_1 für den Zerfall von $HgCl_2$ in $HgCl + Cl$.

Für die Fluorescenzanregung eignet sich vor allem das Licht des Aluminiumfunkens, dank der intensiven Liniengruppe bei 1863 bis 1855 Å. Das mit einem kräftigen kondensierten *Al*-Funken erregte Fluorescenzspektrum reicht auch auf gut durchexponierten Auf-

[1]) A. TERENIN, Z. Physik **44** (1927) 713.

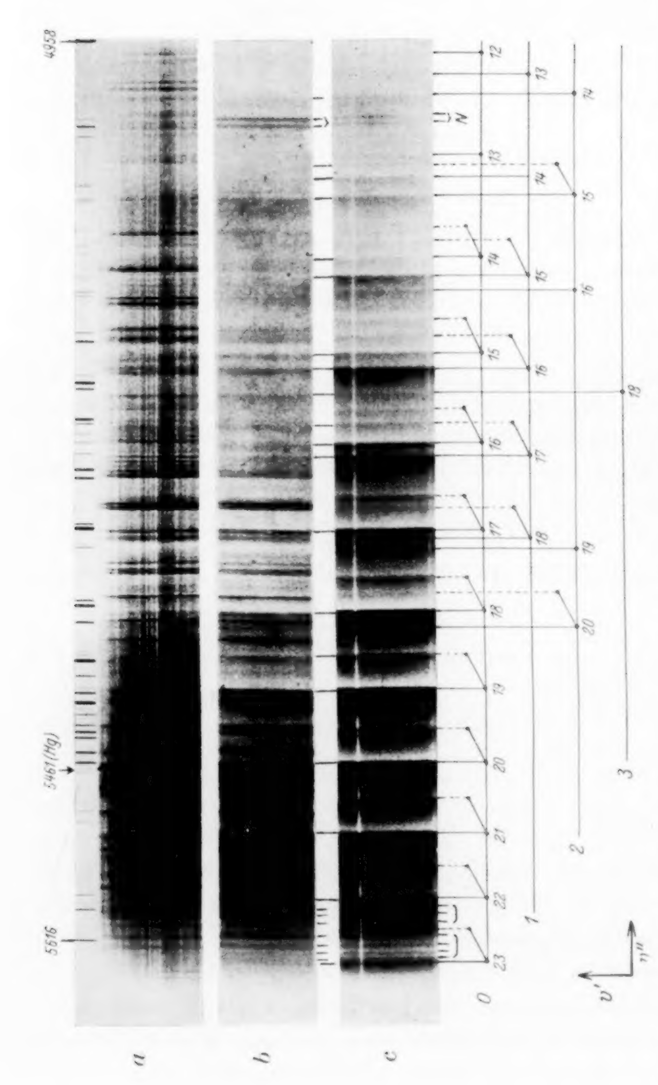


Fig. 1. Langwelliger Teil des Spektrums B von *HgCl*, aufgenommen mit einem 2-Glasprismen-Spektographen F:8 von B. HALLE.

a Emissionsspektrum der GEISSLER-Entladung. *b* Fluorescenzspektrum, mit dem *Al*-Funken erregt.
c Fluorescenzspektrum bei Zusatz von **400** mm N_2.

(Im Termschema sind die zu $HgCl^{37}$ gehörenden Banden durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.)

nahmen nicht weiter als etwa 3850 Å. Dafür tritt der langwellige Teil sehr stark hervor und läßt eine regelmäßige Folge von rot abschattierten Banden erkennen (Fig. 1b), die im Emissionsspektrum nicht beobachtet werden kann. Diese Vereinfachung der Bandenstruktur ermöglicht die Aufstellung einer Kantenformel, die beinahe alle rot abschattierten Banden des Fluorescenzspektrums sowie die kurzwelligen, ebenfalls rot abschattierten Banden des Emissionsspektrums bis herab zu 3150 Å umfaßt[1]). Es verbleiben aber im langwelligen Teil des Fluorescenzspektrums, oberhalb von ~ 5100 Å, immer noch zahlreiche, linienartige und violett abschattierte sowie auch einige rot abschattierte Banden, die nicht in die Kantenformel passen.

Das Fluorescenzspektrum bei Gaszusatz.

Kürzlich hat TIBILOV gezeigt[2]), daß das spektral unzerlegte sichtbare Fluorescenzlicht der Quecksilberhalogeniddämpfe durch Zusatz mancher Gase ausgelöscht wird, durch Zusatz anderer Gase aber, wie z. B. Argon und Stickstoff, eine Intensitätssteigerung erfährt. Bei dem hier interessierenden Fluorescenzlicht von $HgCl$ ist diese Intensitätszunahme allerdings nicht beträchtlich. Im Spektrum aber, das TIBILOV nicht untersucht hat, macht sich eine sehr auffallende Veränderung bemerkbar. Setzt man nämlich dem $HgCl_2$-Dampf, dessen für Fluorescenzuntersuchung günstiger Druck wie üblich etwa 1 mm beträgt, bis zu 400 mm Reinstickstoff zu, so tritt im Fluorescenzspektrum eine ganz überraschende Vereinfachung der Bandenstruktur ein (Fig. 1c). Mit Ausnahme von sechs oder sieben linienartigen Kanten, die ganz am langwelligen Ende des Spektrums liegen (in Fig. 1c durch kurze Striche markiert), verschwinden jetzt gerade alle diejenigen Banden, die nicht in die Kantenformel passen und die im Emissionsspektrum und teilweise auch noch im normalen Fluorescenzspektrum (ohne Gaszusatz) besonders stark auftreten (im folgenden kurz „Emissionsbanden" genannt). Das Spektrum reicht nur noch bis etwa 4300 Å, der langwellige Teil dagegen ist sehr stark ausgebildet. Hier erscheinen zahlreiche neue, durchweg nach Rot abschattierte Banden, die früher durch Emissionsbanden verdeckt waren. Sie alle fügen sich zwanglos in die Kantenformel ein, ein Großteil davon als Banden des isotopen Moleküls $HgCl^{37}$. Die Richtigkeit der v', v''-Quantennumerierung ist damit sichergestellt.

[1]) K. WIELAND, Nature **139** (1937) 590 (kurze Mitteilung). [2]) S. TIBILOV, Acta Physicochim. URSS. **7** (1937) 171.

Auswertung und Deutung.

Kantenformel und Kantenschema.

Die gegen früher[1]) etwas abgeänderte Kantenformel lautet jetzt:

$$\nu_{v',v''} = 23\,370 + 191{\cdot}5\, v' - 0{\cdot}50\, v'^2 \qquad v' = 0 \text{ bis } 30$$
$$- 291{\cdot}0\, v'' + 1{\cdot}64\, v''^2 + 0{\cdot}015\, v''^3 \qquad v'' = 0 \text{ bis } 23.$$

Für hohe Laufzahlen v' gilt die folgende, schwächer konvergierende Formel:

$$\nu_{v'>30} = 23\,370 + 86 + 185{\cdot}8\, v' - 0{\cdot}40\, v'^2 \quad v' = 30 \text{ bis } 50.$$

Statt der in v'' kubischen Formel sind früher[1]) ebenfalls zwei quadratische Formeln benutzt worden:

$$\nu_{v''<11} = 23\,372 \qquad - 291{\cdot}9\, v'' + 1{\cdot}875\, v''^2 \quad v'' = 0 \text{ bis } 11$$
$$\nu_{v''>11} = 23\,372 + 52 - 301{\cdot}85\, v'' + 2{\cdot}35\, v''^2 \quad v'' = 11 \text{ bis } 23.$$

Eine nennenswerte Verbesserung wird damit aber nicht erzielt, weshalb wir der kubischen Formel den Vorzug geben. Die durchschnittlichen Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Frequenzwerten betragen $\pm 2\ \mathrm{cm}^{-1}$ und überschreiten selten $\pm 4\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Im Emissionsspektrum können die Schwingungsterme des angeregten Moleküls bis $v' = 50$ beobachtet werden, im normalen Fluorescenzspektrum nur bis $v' = 19$ und im vereinfachten Fluorescenzspektrum (bei Zusatz von 400 mm N_2) nur noch bis $v' = 11$. Die Gesamtheit aller beobachteten, nach Rot abschattierten Banden, deren Frequenzwerte durch die Kantenformeln wiedergegeben werden, findet sich im Kantenschema der Fig. 2 graphisch dargestellt. Vom vereinfachten Fluorescenzspektrum können sämtliche Banden eingeordnet werden. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die linienartigen Banden am langwelligen Ende des Spektrums, deren Einordnung unsicher ist. Im normalen Fluorescenzspektrum müssen auch alle Banden des vereinfachten Spektrums vorhanden sein, sie sind aber im langwelligen Teile merklich schwächer ausgebildet und außerdem weitgehend durch Emissionsbanden verdeckt. Daher ist im Kantenschema nur der kurzwellige Teil des normalen Fluorescenzspektrums berücksichtigt worden. In ganz entsprechender Weise sind vom Emissionsspektrum, das wiederum alle Banden des normalen Fluorescenzspektrums enthalten muß, nur die kurzwelligen Banden eingetragen worden.

[1]) Nature, loc. cit.

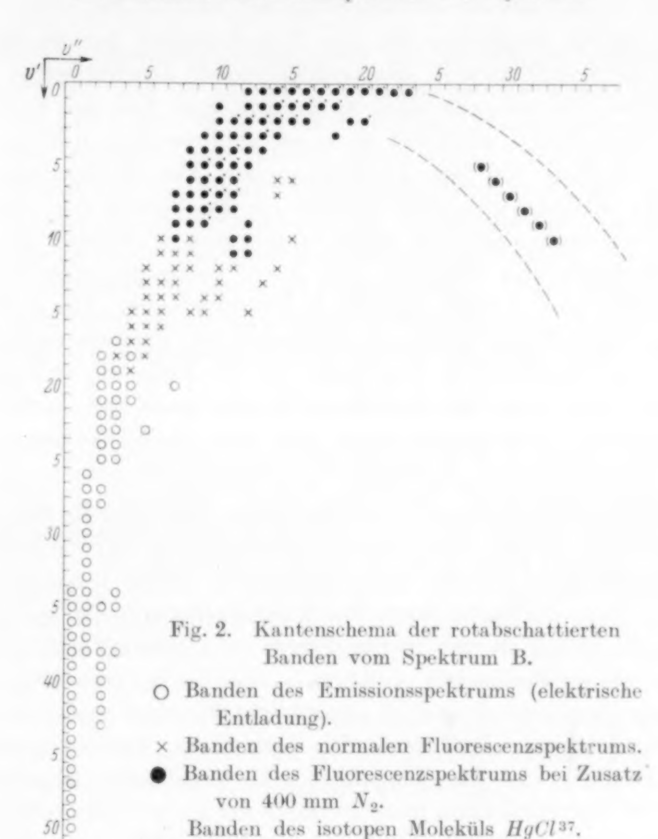


Fig. 2. Kantenschema der rotabschattierten Banden vom Spektrum B.

○ Banden des Emissionsspektrums (elektrische Entladung).

× Banden des normalen Fluorescenzspektrums.

● Banden des Fluorescenzspektrums bei Zusatz von 400 mm N_2.

Banden des isotopen Moleküls $HgCl^{37}$.

Wirkungsweise des Fremdgases.

Die Vereinfachung des normalen Fluorescenzspektrums gegenüber dem Emissionsspektrum ist durch die Energiebilanz

$$Q_1 \equiv (h\,\nu_{ab} - h\,\nu_{fl})$$

bedingt, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird. Die weitere Vereinfachung des Fluorescenzspektrums durch Zusatz von Stickstoff ist dadurch zu erklären, daß die optisch angeregten, stark schwingenden $HgCl^*$-Moleküle (große v') infolge von Zusammenstößen mit N_2-Molekülen ihre Schwingungsenergie größtenteils verlieren und dabei in tiefer liegende Schwingungsterme (kleine v') übergehen. Dadurch werden die sichtbaren langwelligen Banden auf Kosten der unsichtbaren ultravioletten Banden verstärkt, so daß für das Auge eine Intensitätssteigerung resultiert. Nicht ganz so

einfach ist die Erklärung für das Verschwinden der im Kantenschema nicht enthaltenen, größtenteils violett abschattierten Emissionsbanden, die hauptsächlich im langwelligen Teil des Spektrums liegen. Man könnte zunächst an einen anderen oberen Elektronenzustand denken, der bei Fremdgaszusatz Fluorescenzauslöschung zeigt. Es bestehen aber gute Gründe für die Vermutung, daß auch diese Emissionsbanden von stark angeregten v'-Termen desselben Elektronenzustandes ausgehen und durch Fremdgaszusatz ebenfalls eine Überführung in tiefer liegende v'-Terme erleiden. Die endgültige Klärung dieser Frage hängt eng zusammen mit dem ungewöhnlichen Aufbau des Spektrums B, vor allem mit der Tatsache, daß sich das Intensitätsmaximum des Bandenspektrums ganz am langwelligen Ende befindet. Dies zwingt dazu, eine sehr starke Verlagerung der oberen Potentialkurve gegenüber der unteren anzunehmen ($r_0' > r_0''$). Eine nähere Diskussion dieser abnormalen Verhältnisse, die für die hier gestellten Fragen nicht von unmittelbarer Bedeutung sind, muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben[1]).

Energiewerte des *HgCl*-Radikals.

Durch Vergleich der Kantenformel von Spektrum B mit derjenigen von Spektrum D[2]) ergibt sich, daß die unteren Elektronenterme der Spektren B und D tatsächlich identisch und gleich dem Grundzustand von *HgCl* sind. Die früher von SPONER[3]) und von KONDRATJEW[4]) aus Bandenspektrum D berechnete Dissoziationsenergie D'' von *HgCl* kann jetzt mit Hilfe der bis $v'' = 23$ beobachteten Schwingungsterme etwas genauer ermittelt werden. Aus der kubischen Formel berechnet sich ein Wert von 1·06 Volt, aus der quadratischen Formel für $v'' > 11$ ein Wert von 1·19 Volt. Der erste Wert darf wohl als unterer, der zweite dagegen als oberer Grenzwert angesehen werden. Als Mittelwert erhält man für die Dissoziationsenergie von $HgCl \rightarrow Hg + Cl$:

$$D'' = 1{\cdot}13\ (\pm 0{\cdot}1)\ \text{Volt oder}\ Q_2 = 26\ (\pm 2)\ \text{kcal}^{5)}.$$

[1]) Wird in den Helv. Phys. Acta veröffentlicht werden. [2]) Die vom Verfasser früher (Helv. Phys. Acta **2** (1929) 46) aufgestellte Formel für Spektrum D (I) ist kürzlich von CORNELL (loc. cit.) verbessert worden und stimmt jetzt in bezug auf den unteren Term ausgezeichnet mit der für $v'' < 11$ gültigen quadratischen Formel von Spektrum B überein. [3]) H. SPONER, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 425. [4]) V. KONDRATJEW, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 470. [5]) Der in kcal umgerechnete Dissoziationswert soll mit dem in der Thermochemie üblichen Buchstaben Q_2 bezeichnet werden, wobei der Index 2 in Anlehnung an die früher eingeführte Größe Q_1 gewählt worden ist.

Für die Dissoziationsenergie D' des angeregten Moleküls *HgCl* berechnet sich aus der für $v' > 30$ gültigen quadratischen Formel ein Wert von 2·68 Volt. Dieser Wert darf aber nicht als oberer Grenzwert angesehen werden — wie es sonst üblich ist[1] —, da hier die Schwingungsfrequenzen $\omega_{v'}$ ausnahmsweise bei großen v'-Zahlen schwächer konvergieren als bei niederen ($v' < 30$). In Anbetracht der bis $v' = 50$ beobachteten Schwingungsterme dürfte der berechnete Dissoziationswert D' immerhin bis auf $\pm 20\%$ richtig sein. Unter Benutzung des genau bekannten Frequenzwertes der Nullbande $\nu_{0'0}$ (2·89 Volt) kann man jetzt die Atomtermdifferenz ν_a der Dissoziationsprodukte berechnen:

$$\nu_a = \nu_{0'0} + D' - D'' = 4{\cdot}44 \text{ Volt}.$$

Der obere Elektronenzustand führt demnach sehr wahrscheinlich zum 2-^3P_0-Term (4·65 Volt) oder aber, wenn der berechnete Wert von D' wesentlich zu klein sein sollte, zum 2-^3P_1-Term (4·86 Volt) des Quecksilberatoms. Das *HgCl*-Radikal zerfällt also vom Grundzustand aus in unangeregte Atome. Wir haben früher schon[2]) darauf hingewiesen, daß dieser Befund mit einer von SAMUEL und Mitarbeitern[3]) vorgeschlagenen Zuordnung in Widerspruch steht. Nachdem inzwischen GAYDON und PEARSE[4]) gezeigt haben, daß ein von SAMUEL dem *CdF* zugeschriebenes und als besonders beweiskräftiges Beispiel angesehenes Spektrum in Wirklichkeit dem *CaF* angehört, erübrigt sich ein weiteres Eingehen auf die Zuordnung von SAMUEL.

Energiewerte des $HgCl_2$-Moleküls.

Aus dem normalen Fluorescenzspektrum (ohne Gaszusatz) kann man nun noch die Größe der Dissoziationsenergie Q_1 des dreiatomigen Moleküls $HgCl_2$ abschätzen, wenn man die naheliegende Annahme macht, daß in der Energiebilanz $Q_1 \equiv (h\,\nu_{ab} - h\,\nu_{fl})$ das Gleichheitszeichen für die maximale Fluorescenzfrequenz $\nu_{\text{max.}}$ gilt. Bei Erregung mit den *Al*-Linien $\lambda\lambda$ 1863 bis 1855 (153·9 kcal) wird im Fluorescenzspektrum noch der 19. Schwingungsterm ($v' = 19$) beobachtet. Die maximale Fluorescenzfrequenz berechnet sich dann folgendermaßen:

$$\nu_{\text{max.}} = \nu_{0'0} + \sum_{v'=0}^{v'=19} \omega_{v'} = 23\,370 + 3458 = 26\,828 \text{ cm}^{-1} \quad (76{\cdot}6 \text{ kcal}).$$

---

1) H. SPONER, Molekülspektren. Bd. II. S. 247.
2) Nature, loc. cit.
3) H. LESSHEIM und R. SAMUEL, Philos. Mag. **21** (1936) 41.
4) A. G. GAYDON und R. W. B. PEARSE, Proc. physic. Soc. **50** (1938) 711.

Eine allerdings sehr viel (ungefähr 50mal) schwächere Fluorescenzstrahlung erhält man auch noch mit der *Al*-Linie λ 1935 Å (147·5 kcal), wobei die kurzwelligeren *Al*-Linien durch Vorschalten eines wassergefüllten Quarztroges von 2 cm Schichtlänge wegabsorbiert werden müssen. Das mit einem 0·1 mm breiten Spektrographenspalt aufgenommene Fluorescenzspektrum reicht jetzt nur noch von 5600 bis 5200 Å und läßt eben noch die stärksten, von $v' = 0$ ausgehenden Banden sowie möglicherweise auch einige Emissionsbanden erkennen. In diesem Falle entspricht daher $\nu_{\text{max.}}$ gerade der Nullbande $\nu_{0\,0}$ (66·7 kcal). Man erhält somit für Q_1:

aus dem 1. Versuch: $153{\cdot}9 - 76{\cdot}6 \sim 77$ kcal

aus dem 2. Versuch: $147{\cdot}5 - 66{\cdot}7 \sim 81$ kcal.

Wir möchten nur den aus dem gut fundierten ersten Versuch folgenden Dissoziationswert für $HgCl_2 \rightarrow HgCl + Cl$:

$$Q_1 = 77 \text{ kcal}$$

als zuverlässig ansehen. Es muß jedoch im Auge behalten werden, daß die hier zur Abschätzung von Q_1 benutzte Fluorescenzmethode keine Präzisionsmethode im spektroskopischen Sinne sein kann, da das kurzwellige Ende des Fluorescenzspektrums keine scharf definierte Grenze ist. Die zusätzliche thermische Energie der $HgCl_2$-Moleküle bewirkt eine Verschiebung des Spektrums nach kurzen Wellen, der Eigendruck unter Umständen (infolge von Überführung in tiefer liegende v'-Terme) eine solche nach langen Wellen. Diese Fehlerquellen werden aber in Anbetracht der Kleinheit des Fluorescenzdruckes nicht sehr ins Gewicht fallen und dürften in unserem Falle, bei einem Sättigungsdruck des $HgCl_2$-Dampfes von rund 1 mm, entsprechend einer Temperatur von 130° bis 140° C, ± 3 kcal nicht übersteigen. Hierin zeigt sich ein wesentlicher Vorteil dieser Methode vor der ihr verwandten Absorptionsmethode, bei welcher das meistens bei sehr hohen Drucken und Temperaturen gemessene langwellige Ende eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums zur Abschätzung von Bindungsenergien benutzt wird. Die Absorptionsmethode kann nur dann einigermaßen richtige Werte ergeben, wenn die Zerfallsprodukte einwandfrei bekannt sind und ohne nennenswerte kinetische Energie (flache Abstoßungskurve!) entstehen[1]. Bei der hier angewendeten Fluorescenzmethode dagegen lassen sich die Zerfallsprodukte an ihrem

[1]) Vgl. hierzu H. Sponer, Molekülspektren. Bd. II. S. 255.

Fluorescenzspektrum und der Überschuß an kinetischer Energie aus der maximalen Quantenzahl v' der angeregten Schwingungsterme erkennen, vorausgesetzt natürlich, daß das Fluorescenzspektrum ein Bandenspektrum ist.

Aus Q_1 und Q_2 berechnet sich nun unmittelbar die atomare Bildungswärme Q von $HgCl_2$-Dampf (aus den gasförmigen Atomen):

$$Q = Q_1 + Q_2 = 77 + 26 = 103 \text{ kcal},$$

in guter Übereinstimmung mit dem thermochemisch bestimmten Wert, der 104·5 ± 0·5 kcal[1]) beträgt. Die Fehlergrenze unseres optisch bestimmten Q-Wertes, die sich etwa zu gleichen Teilen auf Q_1 und Q_2 verteilt, muß auf rund ± 5 kcal veranschlagt werden.

[1]) Aus den Messungen von H. Braune und S. Knoke (Z. physik. Chem. (A) 152 (1931) 409) und aus der Dissoziationswärme von Cl_2 berechnet.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Januar 1939.

Vorgeschichte der *Pt*-Elektrode und ihr Einfluß auf den Lichtpotentialsprung.

Von

E. Hoja.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Poznań.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 38.)

Die Lichtempfindlichkeit des Halbelementes: „*Pt* | wässerige *ZnO*-Aufschlämmung“ ist nicht nur von der flüssigen Phase, sondern auch von der Vorgeschichte des als Elektrode benutzten Platins abhängig. Das vorherige Ausglühen der Elektrode gibt nämlich beim Belichten einen negativen Potentialsprung, ihre Erwärmung in Bichromat-Schwefelsäure bedingt dagegen das Entstehen eines positiven Potentialsprunges.

Die Messungen ergaben, daß das Platin bei dieser Erwärmung der Oxydierung unterliegt. Infolge Belichtung der wässerigen *ZnO*-Aufschlämmung entsteht ebenfalls eine stark oxydierende Substanz. Die Reaktion, welche zwischen dieser Substanz und den auf der Oberfläche der *Pt*-Elektrode befindlichen — von der Vorbehandlung abhängigen — Verbindungen entsteht, ruft Veränderungen hervor, die ihrerseits das Entstehen des positiven oder des negativen Potentialsprunges bedingen.

1. Einleitung.

Der Lichtpotentialsprung ist durch die Lichtempfindlichkeit der Elektrode oder durch die Lichtempfindlichkeit der die Elektrode umgebenden flüssigen Phase bedingt. Im letzteren Falle kommt fast immer eine chemische Veränderung der flüssigen Phase in Frage, und der Potentialsprung ist eine Nacherscheinung, welche darauf beruht, daß in dem untersuchten System unter dem Einfluß des Lichtes neue Substanzen entstehen. Was die Lichtempfindlichkeit der Elektrode betrifft, so sind zu unterscheiden chemisch reine Elektroden (1. Art, das sind Metalle) und mit einer lichtempfindlichen Schicht belegte Elektroden (2. Art, z. B. mit Haloid, Oxyd, Sulfid). Bei lichtempfindlichen Schichten ist der Potentialsprung auf eine photoelektrische Elektronenabspaltung zurückzuführen. Reine Elektroden, sofern sie von einer lichtempfindlichen Flüssigkeit umgeben sind, weisen bei Belichtung hinter Glas nur einen sehr kleinen, den Wert einiger Millivolt nicht überschreitenden Potentialsprung auf, über dessen Ursache noch keine völlige Klarheit herrscht, der aber für das Folgende belanglos ist, da wir es dort im wesentlichen nicht

mit einer Lichtempfindlichkeit der Elektrode, sondern der Flüssigkeit zu tun haben werden.

Eines der zahlreichen Systeme, welche unter Benutzung von Platin als Elektrode untersucht worden sind, ist das System: „*Pt* | wässerige Zinkoxydaufschlämmung“[1]). Es ist dort festgestellt worden, daß die Lichtempfindlichkeit dieses Systems durch die Anwesenheit einer — sei es auch nur geringen — Menge von hydratisiertem Zinkoxyd in ihm bedingt ist. Es ist jedoch im Laufe der vom Verfasser gemachten Untersuchung die Beobachtung gemacht worden, daß sowohl das Vorzeichen als auch die Stärke des Potentialsprunges nicht nur von der Beschaffenheit der flüssigen Phase, sondern auch von der Vorgeschichte des als Elektrode benutzten Platins abhängig sind. Das vorherige Ausglühen der Elektrode gibt nämlich einen negativen Potentialsprung, ihre Erwärmung in Bichromat-Schwefelsäure dagegen bewirkt das Entstehen eines positiven Potentialsprunges. Nichtsdestoweniger erwies es sich aber fast als gleichgültig, ob die Elektrode selbst belichtet oder unbelichtet ist. Die Verdunkelung der Elektrode vermindert nur die Geschwindigkeit der Stabilisierung des Lichtpotentialsprunges, beeinflußt aber weder Vorzeichen noch Stärke des Potentialsprunges. Diese Tatsache zeigt, daß man hier mehr mit einer photochemischen Veränderung der Flüssigkeit als mit einer photoelektrischen Erscheinung an der Elektrode, zu tun hat. Das Platin muß, je nach seiner Vorgeschichte, durch die photochemisch veränderte Lösung verschieden beeinflußt werden; es muß durch das Erwärmen in Bichromat-Schwefelsäure oder das Ausglühen irgendwelche chemische Veränderung auf seiner Oberfläche erfahren haben. Der Aufklärung dieses Problems ist die vorstehende Arbeit gewidmet.

2. Experimenteller Teil.

Grundsätzlich unterschied sich die im vorliegenden Falle benutzte Apparatur nicht von der bei der vorhergehenden Arbeit benutzten und beschriebenen[2]). Als Nullinstrument kam ein Galvanometer von der Empfindlichkeit von 10^{-10} A in Anwendung. Es wurde nur *ZnO* von Merck „Zur Analyse“ angewandt, von dem stets 1 g zu 200 cm³ zweimal frisch destilliertem Wasser hinzugegeben wurde. Die *Pt*-Elektrode war glatt, nicht platiniert, im Ausmaße von 20·7·5·0·2 mm. Der Belichtung wurde ausschließlich die *ZnO*-Aufschlämmung ausgesetzt; dagegen wurde die Elektrode vor der Lichtwirkung geschützt, und zwar dadurch, daß sie

---

[1]) E. Hoja, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 263. [2]) E. Hoja, loc. cit., S. 265.

in eine doppelte Glasröhre eingelassen wurde. Die Glasröhren, zwischen welchen sich schwarzes Papier befand, wurden am unteren Ende zusammengeschmolzen.

Das Gefäß, in dem der Versuch ausgeführt wurde, war zwar während der Messung dauernd dicht verschlossen, war aber nicht speziell gegen Luftzutritt isoliert. Die *Pt*-Elektrode besaß also einen dem Sauerstoffpotential nahestehenden Wert. Wie bekannt, stellt sich dieses Potential schwer, unregelmäßig und nicht immer auf demselben Niveau ein. Es war daher festzustellen, ob und in welchem Umfange diese Tatsache auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse Einfluß hat. Die zu diesem Zwecke vorgenommenen Messungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben (Elektrode geglüht und bedeckt).

Tabelle 1.

						Durchschnittlich
e_{Pt}	481	502	506	497	467	490·6
Δ mV	− 35	− 37	− 38	− 40	− 35	− 37

e_{Pt} = stabilisiertes Dunkelpotential. Δ mV = Lichtpotentialsprung.

Es ergibt sich, daß während das Elektrodenpotential im Dunkeln (e_{Pt}) in den ziemlich breiten Grenzen von 39 mV schwankt (von 467 bis 506), der Potentialsprung (Δ mV) nur in den Grenzen von 5 mV (von 35 bis 40) Schwankungen unterliegt. Wir ersehen ferner, daß das vorhergehende Ausglühen der Elektrode stets das Entstehen eines negativen Potentialsprunges vom Durchschnittswert − 37 mV hervorruft[1]). Die Unregelmäßigkeit der Potentialstabilisierung der Luftelektrode übt also keinen ausschlaggebenden Einfluß auf Stärke und Vorzeichen des Potentialsprunges aus, und es kann angenommen werden, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen eine ausreichend gute ist. Bei Gelegenheit weiterer Messungen, die mit vorher in Bichromat-Schwefelsäure erwärmten oder auch vorher polarisierten Elektroden vorgenommen worden sind, ist der Verfasser zu der Überzeugung gekommen, daß die Resultate sich sogar bedeutend besser reproduzieren und die Unterschiede im allgemeinen den Wert von 1 bis 2 mV nicht überschreiten.

[1]) Die unbedeckte Elektrode gibt unter diesen Umständen etwas niedrigere Werte, die durchschnittlich − 28 mV ausmachen. Der hier auftretende Unterschied ist zweifellos das Ergebnis der Wirkung zweier sich überlagernden Prozesse, die durch die Lichtempfindlichkeit nicht nur der flüssigen Phase, sondern auch der Elektrode hervorgerufen sind. Um die Erscheinung nicht zu komplizieren und um ausschließlich den Einfluß der Produkte der *ZnO*-Empfindlichkeit auf die nicht belichtete Elektrode zu prüfen, sind daher die Messungen stets mit bedeckter — vor dem Lichteinfluß geschützter — Elektrode ausgeführt worden.

Wichtig war es, die Oberfläche der Elektrode vor jeder Messung auf den identischen vorherigen Zustand zurückzubringen. Die Elektrodenoberfläche wurde dabei als identisch betrachtet, wenn sie einen Potentialsprung von etwa — 37 mV aufwies. Zu diesem Zwecke wurde die Elektrode abwechselnd zunächst in heißer Salzsäure, demnächst in heißer Schwefelsäure gereinigt und endlich, nach Spülung in destilliertem Wasser, geglüht. Das Reinigen selbst in HCl und H_2SO_4 reicht nicht aus, um die Wirkung der bei den vorherigen Messungen angewandten Tätigkeiten (Erwärmung in Bichromat-Schwefelsäure, Polarisierung) zu beseitigen. Dagegen war festzustellen, welche Zeit des Glühens zur Beseitigung dieser Wirkung notwendig ist, sowie ob lang andauerndes Glühen auf das Ergebnis der Messung etwa Einfluß hat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Behandlungsart der Elektrode vor dem Glühen	Dauer der Behandlung in Minuten	Dauer des Glühens in Minuten	e_{Pt}	Δ mV
1	Anodisch polarisiert	120	3	452	+ 5
2	Anodisch polarisiert	25	3	457	— 21
3	In Bichromat-Schwefelsäure erwärmt .	10	15	497	— 19
4	Anodisch polarisiert	1440	30	506	— 38
5	In Bichromat-Schwefelsäure erwärmt .	60	30	481	— 35
6	In Bichromat-Schwefelsäure erwärmt .	60	240	502	— 37

Aus den Messungen (Nr. 1 bis 3) erhellt, daß zu kurzes Glühen die vorherige Wirkung, sei es der Bichromat-Schwefelsäure, sei es des elektrischen Stromes, nicht beseitigt. 30 Minuten dauerndes Glühen des Platins (Nr. 4 und 5) reicht jedoch völlig dazu aus, um seine Oberfläche zu dem identischen vorherigen Zustande zu bringen. Langandauerndes Glühen beeinflußt weder Vorzeichen noch Größe des Potentialsprunges (Nr. 6). Die Elektrode ist daher vor jeder Messung während 30 Minuten gelüht worden.

Wie bereits vorher angedeutet, weist die geglühte Elektrode einen negativen Potentialsprung auf, die in Bichromat-Schwefelsäure erwärmte dagegen einen positiven. Überdies ist die Beobachtung gemacht worden, daß der positive Sprung desto größer ist, je länger die Elektrode vorher erwärmt wurde (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3.

Erwärmung der Elektrode in Bichromat-Schwefelsäure vor der Messung; in Min. (Kurvenzeichen)	ϵ_{Pt}	Δ mV
0	502	− 38
5	525	− 22
10	508	+ 7
30	489	+ 10
60	502	+ 25
180	468	+ 56

Zu kurzes Erwärmen (5 Minuten) reicht nicht aus, um das negative Vorzeichen des Potentialsprunges in ein positives umzuwandeln; es reicht jedoch schon dazu aus, um seinen negativen Wert zu mindern. Besser als Tabelle 3 veranschaulicht dies Fig. 1. Man ersieht deutlich, wie infolge ständig zunehmenden Erwärmens der anfänglich negative Potentialsprung dem Nullwert zusteuert, um demnächst das Vorzeichen in ein positives umzuwandeln und immer größere Werte anzunehmen.

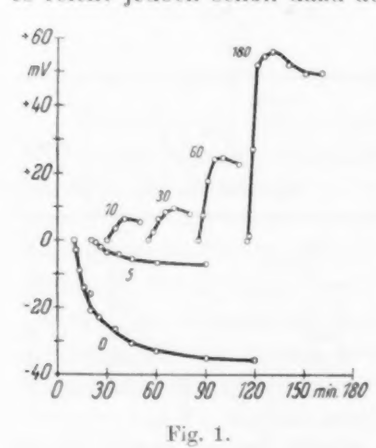


Fig. 1.

Diese Erscheinung muß mit den stark oxydierenden Eigenschaften der Bichromat-Schwefelsäure in Verbindung gebracht werden. Das Platin ist gegenüber der Sauerstoffwirkung nicht so widerstandsfähig, wie man es ihm oft zuschreibt. Eine sichere Methode, das Platin einer Oxydierung zu unterziehen, besteht darin, daß man das Platin als Anode der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt[1]). Es ist daher eine Reihe von Messungen mittels anodisch (und kathodisch) polarisierter Elektrode vorgenommen worden.

Nach vorangegangener 30 Minuten dauernder Glühung der Elektrode ist die Polarisierung in destilliertem Wasser bei 0·01 A Stromstärke und einer Span-

[1]) R. Ruer, Z. physik. Chem. **44** (1903) 81. L. Wöhler, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 3475. Z. anorg. allg. Chem. **40** (1904) 423. L. Wöhler und F. Martin, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 3326, 3958, 4100. Z. Elektrochem. **15** (1909) 677, 769. F. Foerster, Z. physik. Chem. **69** (1909) 236. A. Güntherschulze und H. Betz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 253.

nung von 220 Volt vorgenommen worden. Durch Polarisieren im Elektrolyt (z. B. in H_2SO_4) würde man eine größere Dichte des polarisierenden Stromes erreichen können; es ist jedoch absichtlich nur reines Wasser benutzt worden; auf diese Weise ist nämlich einer eventuellen Verunreinigung der Elektrode mit dem angewandten Elektrolyt vorgebeugt worden. Bekannterweise kann die Anwesenheit von Spuren fremder Substanzen im geprüften System eine völlige Änderung sowohl des Vorzeichens wie auch der Stärke des Potentialsprunges hervorrufen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4.

Dauer der anodischen Polarisierung; in Minuten	e_{Pt}	Δ mV	Dauer der kathodischen Polarisierung; in Minuten	e_{Pt}	Δ mV
0·25	529	− 35	20	501	− 33
1	524	+ 4	60	460	− 2
10	550	+ 19	210	454	+ 2
60	566	+ 22	300	460	+ 21
1080	569	+ 48	1560	462	+ 25

Wie wir sehen, erreicht man bei längerem Aussetzen der Elektrode der polarisierenden Stromwirkung einen positiven Potentialsprung. Ähnlich wie im Falle der Erwärmung in Bichromat-Schwefelsäure, spielt auch hier die Zeitdauer der anodischen Polarisierung eine große Rolle. Übermäßig kurze Polarisierung (0·25 Minuten) ruft noch keine Veränderung hervor, und man erhält einen der Sauerstoffelektrode eigenen negativen Potentialsprung. Doch bei zeitlich zunehmender Polarisierung, d. h. bei immer stärkerer Oxydierung, erhält man positive und immer größere Sprünge. Gleichzeitig strebt auch das Dunkelpotential der Elektrode (e_{Pt}) der Richtung des theoretischen Wertes der Sauerstoffelektrode zu. Nach zu langem Polarisieren (über 24 Stunden hinaus) dauert jedoch die Stabilisierung des Dunkelpotentials allzulange. Wahrscheinlich greift hier eine Zersetzung der während der Polarisierung entstandenen Oxyde Platz. Diese Tatsache beeinflußt ungünstig die Reproduzierbarkeit der Erfolge, denn man erhält zwar einen positiven Potentialsprung, doch schwankt sein zahlenmäßiger Wert und wächst nicht mit zunehmender Polarisierungsdauer.

Auch beim kathodischen Polarisieren der Elektrode erhält man einen positiven Potentialsprung, aber erst nach längerer, mindestens 210 Minuten dauernder Polarisierung (Tabelle 4). Kurzes Polarisieren (20 bis 60 Minuten) reicht nicht aus. Der Potentialsprung bleibt zunächst negativ. Dieser Umstand findet wohl seine Erklärung in der Eigenschaft des *Pt*, welches bei Zimmertemperatur nur sehr träge

mit Wasserstoff sich sättigt. Es erscheint jedoch merkwürdig, daß auch bei kathodischer Polarisierung man einen positiven Potentialsprung erhält. Dieses Ergebnis steht aber im Einklange mit den Forschungen anderer Autoren[1]), welche bei Belichtung der Wasserstoffelektrode in einer wässerigen *ZnO*-Aufschlämmung, stets einen negativen Potentialsprung erhielten. Im nachfolgenden Abschnitt findet diese Erscheinung eine mögliche Erklärung.

3. Schlußfolgerungen.

Die Messungen ergaben, daß die Lichtempfindlichkeit des Systems: „*Pt* wässerige *ZnO*-Aufschlämmung" nicht nur von der Anwesenheit geringfügiger Mengen von hydratisiertem *ZnO*, sondern auch von der Anwesenheit minimaler Mengen von Platinoxyden (PtO_x), mit denen die Elektrode bedeckt sein kann, abhängig ist.

Das Auftreten sowohl des positiven als auch negativen Potentialsprunges kann man heute noch nicht näher erklären. Jedoch könnte nachstehende Vorstellung mit großer Wahrscheinlichkeit als zutreffend angenommen werden.

Verschiedene Forscher haben bei Beleuchtung von *ZnO* das Entstehen von Spuren von O_3[1]), bzw. von H_2O_2[2]) oder auch von NO_2[3]) nachgewiesen. Ohne hier zu entscheiden, welche dieser Verbindungen in dem vorliegenden System auftritt, so ist doch mit höchster Wahrscheinlichkeit das Vorliegen wenn auch sehr kleiner nicht entdeckbarer Mengen einer stark oxydierenden Substanz anzunehmen. Eine Reaktion zwischen dieser Substanz und der im gegebenen Augenblicke auf der *Pt*-Oberfläche befindlichen Verbindung kann, wie folgerichtig anzunehmen ist, eine Änderung des Potentials hervorrufen[4]).

---

[1]) E. Staechelin, Z. physik. Chem. **94** (1920) 560. E. Bürgin, Z. wiss. Photogr. **30** (1931) 334. [1]) C. Winther, Z. wiss. Photogr. **21** (1922) 168. R. Luther, Chem.-Ztg. **1928**, 499. G. Jung und E. Kunau, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 45. [2]) E. Baur und C. Neuweiler, Helv. chim. Acta **10** (1927) 901. [3]) J. M. Morris und R. G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4248.

[4]) Zweifellos verbleibt die Möglichkeit des Auftretens dieser Verbindungen im engen Zusammenhang mit dem erwähnten hydratysierten *ZnO*, dessen Anwesenheit, wie nachgewiesen, das Auftreten des Lichtpotentialsprungs bedingt. — Zur Änderung des Potentials der *Pt*-Elektrode genügen sehr geringe Substanzmengen (E. Bouty, C. R. Acad. Sci. Paris **116**, 628). Um eine Änderung des Potentiales der *Pt*-Elektrode von hier angewandtem Ausmaße um 10 mV hervorzurufen, ist schon eine Substanzmenge von ungefähr 10^{-8} Grammäquivalent ausreichend, also eine Menge, deren Anwesenheit man hier nachzuweisen nicht imstande wäre.

Unter diesem Gesichtspunkte wollen wir die Ergebnisse folgender Betrachtung unterziehen.

I. Eine kathodisch (mindestens 210 Minuten) polarisierte *Pt*-Elektrode gibt einen positiven Potentialsprung. Die sich bildende Substanz oxydiert den auf der *Pt*-Oberfläche befindlichen Wasserstoff, dessen Verschwinden das Auftreten des positiven Potentialsprunges zur Folge hat.

II. a) Eine in Bichromat-Schwefelsäure (mindestens 10 Minuten) erwärmte *Pt*-Elektrode, wie auch b) eine anodisch (mindestens 1 Minute) polarisierte *Pt*-Elektrode weisen auch einen positiven Potentialsprung auf. Die entstehende Substanz zersetzt das auf der *Pt*-Oberfläche befindliche PtO_x und der hierbei aufkommende Sauerstoff ist nach aller Wahrscheinlichkeit die Ursache des beobachteten positiven Potentialsprunges.

Also eine vor der Messung sowohl kathodisch (—) als auch anodisch (+) polarisierte Elektrode gibt einen identischen — positiven — Potentialsprung. Man müßte demgemäß nur eine Reaktion als vorliegend annehmen. Trotzdem wird vorstehender Umstand mit dem Vorhandensein von zwei verschiedenen Reaktionen erklärt. Dafür spricht die Tatsache, daß die Dunkelpotentiale (e_{Pt}) von denen der Potentialsprung seinen Anfang nimmt in beiden Fällen nicht denselben Wert haben, sondern sich um ganze 107 mV (siehe Tabelle 4: 569 bis 462) voneinander unterscheiden.

III. Eine geglühte *Pt*-Elektrode gibt einen negativen Potentialsprung. Während des Glühens adsorbiert die *Pt*-Elektrode an der Oberfläche Sauerstoff, welcher sicherlich chemisch gebunden ist[1]. Heute ist es noch schwierig, eine Erklärung dafür abzugeben, in welcher Weise die sich bildende Substanz auf die *Pt*-Sauerstoffoberflächenoxyde wirkt. Zweifellos jedoch befindet sich diese Oberfläche in einem aktivierten Zustand, welcher sie zu gewissen subtilen Reaktionen befähigt, wobei die letzteren sich den gegenwärtig bekannten Kontrollmethoden entziehen.

Nicht unbenutzt kann ich diese Gelegenheit lassen, Herrn Professor Dr. A. Galecki, für die mir gegebenen Anregungen und das mir stets bewiesene überaus wohlwollende Interesse herzlichst zu danken.

[1] H. Reischauer, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 399.

Autorenregister von Band 42.

Sachregister zu Band 37—42.

Jahreszahlen.

1937: Band 37, Band 38 Heft 1—5. 1938: Band 38 Heft 6 bis Band 41.
1939: Band 42.

Autorenregister zu Band 37—42.

Jahreszahlen.

1937: Band 37, Band 38 Heft 1—5. 1938: Band 38 Heft 6 bis Band 41.
1939: Band 42.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!